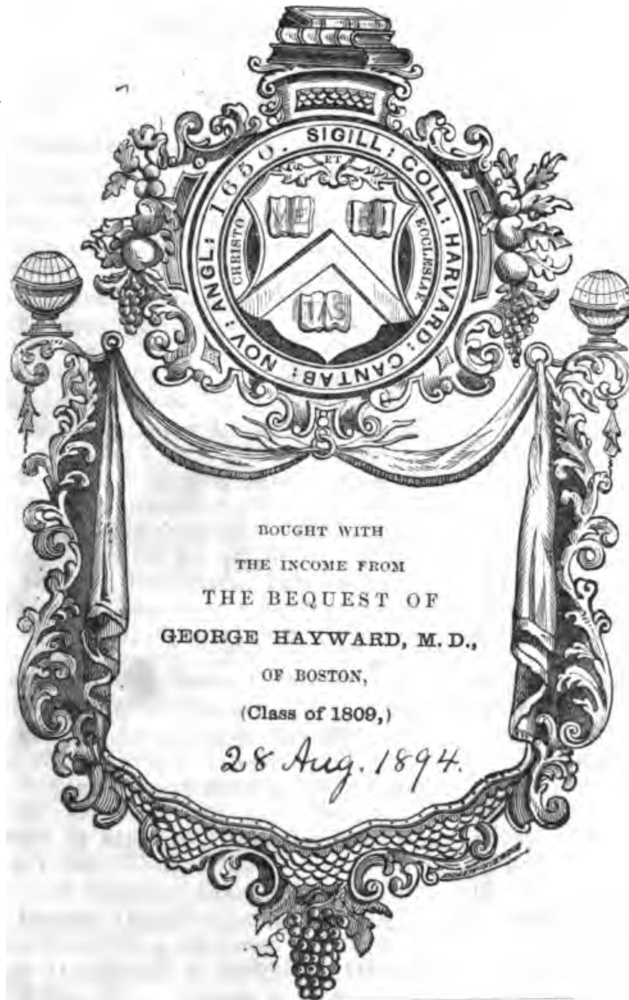
HAND- UND HILFSBUCH

PHYSIKO-CHEMISCHER MESSUNGEN

W. OSTWALD

DIE

KLASSIKER DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN.



Nr … 30.
„ … ltnisse … Kräfte.
„ … 1808.)
„ … —.80.
„ … gerin.
„ … Kreis- … *M* 1.—.
„ … v. H.
„ … 1814.)
„ … v. W.
„ … Ströme.
„ … ei neue … Text. … *M* 3.—.
„ … *M* 1.50.
„ … (1785 … *M* 1.80.
„ … en etc.
„ … Hälfte.
„ … Gemein- … *M* 1.—.
„ … cher u. … *M* —.75.
„ … (1782), … Herausg.

„ 20. **Chr. Hu** … sg. v. E. Lommel. Mit 57 Textfig. (115 S.) *M* 2.40.

Nr. 21. **W. Hittorf**, Über d. Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse. (1853—1859.) I. Hälfte. Mit 1 Taf. Herausg. v. W. Ostwald. (87 S.) ℳ 1.60.

„ 22. **Woehler** u. **Liebig**, Untersuchungen üb. d. Radikal d. Benzoesäure. (1832.) Herausg. von Herm. Kopp. Mit 1 Taf. (43 S.) ℳ 1.—.

„ 23. **W. Hittorf**, Über die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse. (1853—1859.) II. Hälfte. Mit 1 Taf. Herausg. v. W. Ostwald. (141 S.) ℳ 1.50.

„ 24. **Galileo Galilei**, Unterredungen u. mathematische Demonstrationen über zwei neue Wissenszweige etc. (1638.) 3. u. 4. Tag mit 90 Fig. im Text. Aus dem Italien. u. Latein. übers. u. herausg. v. A. v. Oettingen. (144 S.) ℳ 2.—.

„ 25. — — (1638.) Anhang zum 3. u. 4. Tag, 5. u. 6. Tag mit 23 Fig. im Text. Aus dem Italien. u. Latein. übers. u. herausg. von A. von Oettingen. (66 S.) ℳ 1.20.

„ 26. **Justus Liebig**, Über die Constitution d. organischen Säuren. (1838). Herausg. von Herm. Kopp. (86 S.) ℳ 1.40.

„ 27. **Robert Bunsen**, Untersuchungen üb. d. Kakodylreihe. (1837—1843.) Herausg. von Adolf von Baeyer. Mit 3 Fig. im Text. (148 S.) ℳ 1.80.

„ 28. **L. Pasteur**, Über die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden organischen Verbindungen. (1860.) Übers. u. herausg. von M. u. A. Ladenburg. (36 S.) ℳ —.60.

„ 29. **Ludw. Wilhelmy**, Über das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf d. Rohrzucker stattfindet. (1850.) Herausg. v. W. Ostwald. (47 S.) ℳ —.80.

„ 30. **S. Cannizzaro**, Abriss e. Lehrganges der theoret. Chemie, vorgetr. an d. k. Universität Genua. (1858.) Übers. von Dr. Arthur Miolati aus Mantua. Herausg. von Lothar Meyer. (61 S.) ℳ 1.—.

„ 31. **Lambert's** Photometrie. (Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae.) (1760.) Deutsch herausg. von E. Anding. Erstes Heft: Theil I u. II. Mit 35 Fig. im Text. (135 S.) ℳ 2.—.

„ 32. — — Zweites Heft: Theil III, IV und V. Mit 32 Figuren im Text. (112 S.) ℳ 1.60.

„ 33. — — Drittes Heft: Theil VI und VII. — Anmerkungen. Mit 3 Figuren im Text. (172 S.) ℳ 2.50.

„ 34. **R. Bunsen** u. **H. E. Roscoe**, Photochemische Untersuchungen. (1855—1859.) Erste Hälfte. Herausg. von W. Ostwald. Mit 13 Figuren im Text. (96 S.) ℳ 1.50.

„ 35. **Jacob Berzelius**, Versuch, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandtheile der unorgan. Natur mit einander verbunden sind. (1811—1812.) Herausg. v. W. Ostwald. (218 S.) ℳ 3.—.

„ 36. **Franz Neumann**, Über ein allgemein. Princip der mathemat. Theorie inducirter elektr. Ströme. (1847.) Herausg. von C. Neumann. Mit 10 Fig. im Text. (90 S.) ℳ 1.50.

„ 37. **S. Carnot**, Betrachtungen üb. d. bewegende Kraft des Feuers und die zur Entwickelung dieser Kraft geeigneten Maschinen. (1824.) Übersetzt und herausg. von W. Ostwald. Mit 5 Figuren im Text. (72 S.) ℳ 1.20.

„ 38. **R. Bunsen** u. **H. E. Roscoe**, Photochemische Untersuchungen. (1855—1859.) Zweite Hälfte. Herausg. von W. Ostwald. Mit 18 Figuren im Text. (107 S.) ℳ 1.60.

„ 39. **L. Pasteur**, Die in der Atmosphäre vorhandenen organisirten Körperchen. Prüfung der Lehre von der Urzeugung. (1862.) Übersetzt von A. Wieler. Mit 2 Taf. (98 S.) ℳ 1.80.

„ 40. **A. L. Lavoisier** u. **P. S. de Laplace**, Zwei Abhandlungen über die Wärme. (Aus den Jahren 1780 u. 1784.) Herausg. von J. Rosenthal. Mit 13 Fig. im Text. (74 S.) ℳ 1.20.

„ 41. **D. Joseph Gottlieb Kölreuter's** vorläufige Nachricht von einigen das Geschlecht der Pflanzen betreffenden Versuchen und Beobachtungen, nebst Fortsetzungen 1, 2 und 3. (1761—1766.) Herausg. von W. Pfeffer. (266 S.) ℳ 4.—.

„ 42. **Alex. von Humboldt** u. **J. F. Gay-Lussac**, Das Volumgesetz gasförmiger Verbindungen. Abhandlungen. Herausg. v. W. Ostwald. (42 S.) ℳ —.60.

HAND- UND HILFSBUCH

ZUR AUSFÜHRUNG

PHYSIKO-CHEMISCHER MESSUNGEN

VON

W. OSTWALD

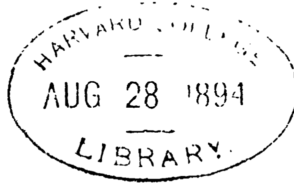
PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

MIT 188 TEXTFIGUREN UND 6 TABELLEN

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1893.



Druck der kgl. Universitätsdruckerei von H. Stürtz, Würzburg.

Vorwort.

Zunächst zur Erleichterung meiner eigenen Unterrichtsarbeit, sodann aber in der Absicht, die Ausführung physiko-chemischer Untersuchungen von Seiten anderer Chemiker und Physiker zu fördern, habe ich in dem vorliegenden Buche eine Zusammenstellung dessen zu geben versucht, was zur Durchführung sachgemässer Versuche und genauer Messungen auf diesem Gebiete von Belang ist. Konnte ich mich hierbei zum Theil auf vorhandene Litteratur, insbesondere das classische Werk von F. Kohlrausch soweit stützen, dass mit freundlicher Erlaubniss des Hrn. Verfassers ein ganzer Abschnitt (S. 48—51), sowie einige Tabellen herüber genommen wurden, so ist doch Zweck und Inhalt eines Buches, wie ich es zunächst in meinem Laboratorium brauchte, hinlänglich verschieden von dem der vorhandenen Werke, um meiner Arbeit einen Platz neben diesen zu gewähren. Ich habe nicht den Anfänger im Auge gehabt, welcher im Begriffe steht, sich einerseits erst die erforderliche Handgeschicklichkeit zur Ausführung von Versuchen, andererseits eine genauere Anschauung von dem Verlauf der wichtigsten Erscheinungen zu erwerben, sondern vielmehr den Chemiker und Physiker, welcher den gebräuchlichen Cursus seines Faches bereits ganz oder grösstentheils erledigt hat, und das Bedürfniss empfindet, sich mit den Hilfsmitteln des gegenwärtig zu so grosser Bedeutung gelangten Grenzgebietes vertraut zu machen. Nicht weniger hoffe ich dem Techniker von Nutzen zu sein, welcher in der Zeit seiner Ausbildung nicht Gelegenheit zur Erlernung der

neueren Methoden gehabt zu haben pflegt, während ihre praktische Wichtigkeit in den verschiedensten Gebieten ausser Frage steht.

Aus diesem Zweck ergab sich die Nothwendigkeit, zunächst die so überaus wichtige Angelegenheit der Beurtheilung der möglichen Fehler oder der erforderlichen Genauigkeit der Messungen und Rechnungen überall in den Vordergrund zu rücken, zumal es bei dem durchschnittlichen Chemiker auch noch heute in diesem Punkte oft etwas bedenklich aussieht. Ferner aber ist es der physikalischen Chemie noch eigenthümlich, dass ihre Methoden und Hilfsmittel sich überaus schnell erweitern und verändern; der Experimentator auf diesem Gebiete muss daher über einen grossen Vorrath an Hilfsmitteln, Handgriffen und praktischen Vortheilen verfügen können, um den stets wechselnden Aufgaben gegenüber gerüstet zu sein. Ich habe daher der Erwähnung und Schilderung derartiger praktischer Dinge einen breiten Raum gewährt. Es geschah dies zunächst, um gegen die heute so verbreitete Hilflosigkeit anzukämpfen, dass um jede Kleinigkeit der Mechaniker in Anspruch genommen werden muss, weil man sich nicht getraut, ein Loch zu bohren oder einen Draht anzulöthen. Dazu muss ich freilich gestehen, dass mich aus meinen Kinderjahren eine ausgesprochene Freude am „Basteln“, an mannigfaltiger Handarbeit durch das Leben begleitet hat; einen grossen Theil meiner Untersuchungen habe ich mit selbstgefertigten Apparaten durchgeführt, und die Vortheile, welche ich davon gehabt habe, sind so erheblich, dass ich dringend wünsche, sie auch meinen Mitarbeitern und Fachgenossen zuzuwenden.

Ein Buch, wie das vorliegende, kann auf Vollständigkeit natürlich keinen Anspruch machen. Es wird unzweifelhaft viele Handgriffe und Hilfsmittel geben, welche ich nicht gekannt und erwähnt habe, und für manche der besprochenen Grössen mögen einfachere oder genauere Messmethoden vorhanden sein. Ich erbitte mir in dieser Beziehung dringend die Hilfe der Fachgenossen, in deren Hände das Buch gelangt und werde für jeden Wink zu seiner künftigen Verbesserung dankbar sein.

Die Tabellen habe ich auf das Nothwendigste beschränkt, da in nächster Zeit eine neue Auflage des überaus sorgfältigen Tabellenwerks von Landolt und Börnstein erscheinen soll, in welcher alles Erforderliche zu finden sein wird. Durch den jedem Exemplar beigelegten zweiten Abdruck der Tabellen auf einzelnen Blättern hoffe ich die Brauchbarkeit des Buches erhöht zu haben, da man dadurch bei laufender Arbeit nicht immer den ganzen Band in aufgeschlagenem Zustande vor sich zu haben braucht.

Herrn Dr. M. L. Blanc und Dr. J. Wagner bin ich für ihre Unterstützung beim Lesen der Korrekturen zu Dank verpflichtet.

Leipzig, 10. Juli 1893.

W. Ostwald.

Inhalt.

Erstes Kapitel.

Durch ein Versehen ist die Tabelle auf Seite 22 und 23 beim Umbrechen in Unordnung gerathen. An ihrer Stelle ist daher die in der Beilage gegebene Tabelle zu benutzen.

Rechnungen einerseits und um die Ermittlung des wahrscheinlichsten Ergebnisses aus mehreren Einzelbeobachtungen derselben Grösse andererseits handeln kann. Wir betrachten diese verschiedenen Aufgaben gesondert.

Einleitende Rechnungen. Die Definition. Die erste Frage beim Entwerfen eines Messplanes ist nicht die nach der Feinheit des Messverfahrens, sondern die nach der Genauigkeit, mit welcher das Objekt definirt ist. Was man mit gleichem Namen bezeichnet, ist im Allgemeinen keineswegs in strengem Sinne gleich,

und jedes einzelne Ding unterliegt der Veränderung im Laufe der Zeit. Somit muss, wenn etwas gemessen werden soll, zunächst Klarheit darüber vorhanden sein, mit welchem Grade der Annäherung das spezielle der Messung unterworfene Objekt als konstant und wiederherstellbar oder auffindbar angesehen werden kann, bevor man über die Genauigkeit seiner Messung beschliessen kann. Ein gegebenes Objekt ist in einem gegebenen Augenblick einer Messung von beliebiger Genauigkeit fähig, und nach dieser Richtung besteht keine Grenze für die Feinheit des anzuwendenden Verfahrens. Wohl aber fragt es sich, wie gross der Unterschied ist, wenn ich dasselbe Objekt zu einer anderen Zeit, oder ein anderes Exemplar eben dieses Objektes einer Messung unterziehe. Dies ist, was die „Definition" des Objektes genannt werden soll.

Wir entnehmen hieraus die Grundregel für das Entwerfen eines Messplanes: Die Genauigkeit der Messung muss der Genauigkeit der Definition des zu messenden Gegenstandes entsprechen. So begeht der Chemiker, welcher sich auf einer gewöhnlichen, $\frac{1}{20}$ g angebenden Tarirwage, die 63 g Oxalsäure für ein Liter Normallösung abwägt, keineswegs einen Fehler. Denn eine Normalsäurelösung lässt sich massanalytisch nicht wohl schärfer als auf 0.2 % definiren und da der bei der Wägung mögliche Fehler im vorliegenden Falle kleiner ist als 0.2 %, nämlich 0.08 %, so ist das Verfahren für den angegebenen Zweck genügend genau. Im Gegensatz dazu muss es als ein methodischer Fehler (wenn auch nicht als einer im Resultat) bezeichnet werden, wenn der Physiker, um eine Salzlösung von bekanntem Gehalt herzustellen, auf derselben feinen Waage neben der erforderlichen Salzmenge von beispielsweise 1 g auch die Wassermenge von 100 g abwägt und sich dabei befleissigt, dieselbe Fehlergrenze von etwa 0.2 mg einzuhalten. Denn die Definition einer solchen Wassermenge, welche in offenen Gefässen gehandhabt, umgegossen u. s. w. werden muss, ist wegen der dabei auftretenden Verdunstung um mehrere Milligramm unsicher.

Ferner aber bedingt ein Fehler von 0.2 mg im Gewicht des Salzes einen ebenso grossen Fehler im Gehalt, wie eine hundert mal so grosse Abweichung im Gewicht des Wassers, also 20 mg. Folglich ist es überhaupt unnütz, eine grössere Genauigkeit als etwa 5 oder 10 mg anzustreben. Auf diesen Punkt, die gegenseitige Abgleichung zusammengehöriger Messungen, wird später genauer eingegangen werden.

In manchen Fällen, insbesondere bei der Erforschung neuer Gebiete, wird eine vorgängige Kenntniss der Schärfe, mit welcher das Objekt definirt ist, nicht vorhanden sein. Alsdann wählt man Messmethoden, welche der wünschenswerthen Genauigkeit ungefähr entsprechen und stellt unter möglichst verschiedenen Umständen Messungen des gleichen Objekts an. Dabei ergiebt sich aus den eintretenden Abweichungen die gewünschte Aufklärung; bleiben die Abweichungen aber innerhalb der dem Messverfahren als solchem anhaftenden Grenzen, so kann ein genaueres Verfahren gewählt werden.

Zusammengesetzte Messungen. Nur in verhältnissmässig seltenen Fällen werden die zu erlangenden Ergebnisse durch eine einzige Messung, eventuell deren Wiederholung, zu ermitteln sein. Meistens sind mehrere Arten der Messung an dem Ergebniss betheiligt und es erhebt sich die Frage nach dem Grade der Genauigkeit, welcher in jeder einzelnen Gruppe anzustreben ist.

Stellt man das gesuchte Ergebniss r in der Gestalt

$$r = f(a, b, c \ldots)$$

dar, wo f ein allgemeines Funktionszeichen und $a, b, c \ldots$ die in das Resultat eingehenden einzelnen verschiedenartigen Grössen, Konstanten oder Messungen sind, so lautet die Bedingung im Allgemeinen dahin, dass der Einfluss jeder der Grössen $a, b, c \ldots$ auf das Resultat r den gleichen Werth haben soll. Es soll demnach sein

$$\left(\frac{\partial f}{\partial a}\right) da = \left(\frac{\partial f}{\partial b}\right) db = \left(\frac{\partial f}{\partial c}\right) dc = \ldots$$

Im Allgemeinen ist diese Bedingung nicht ohne Weiteres erfüllbar. Es werden stets einige der Grössen $a, b, c \ldots$ sich mit gleicher Mühe viel genauer bestimmen lassen als andere. Führt man die Rechnung durch, indem man für $da, db, dc \ldots$, die aus der Beschaffenheit der Messungen abzuschätzenden Fehlergrössen einführt, so ergiebt sich bald, dass meist sehr erhebliche Verschiedenheiten der Werthe für die partiellen Differentialquotienten zu Tage treten. Alsdann ist das Interesse den Messungen zuzuwenden, deren angenommene Fehler den grössten Fehler im Ergebniss bedingen würden und es ist zu erwägen, ob durch Aenderung der Versuchsanordnung, Anwendung feinerer Apparate, Anbringung neuer u. s. w. eine Verkleinerung dieses Fehlerwerthes sich bewirken lässt. Häufig ist auf Kosten der Genauigkeit anderer Theile der Messungsgruppe dies Ergebniss erreichbar; dann findet ein gegenseitiges Ausgleich-

verfahren statt, bis eine praktikable Annäherung an die obige Bedingungsgleichung erreicht ist.

Um die Anwendung des Verfahrens zu zeigen, sollen einige einfache Fälle berechnet werden. Es soll z. B. eine Grösse f als Summe oder Differenz zweier anderen a und b bestimmt werden. Wir haben dann

$$f = a \pm b$$

$$\frac{\partial f}{\partial a} da = da, \; \frac{\partial f}{\partial b} db = \pm db.$$

Es muss somit da numerisch gleich db gemacht werden, d. h. beide Werthe müssen mit gleicher absoluter Genauigkeit gemessen werden.

Ist die Grösse f als Produkt von a und b gegeben, so ist

$$f = ab$$

$$\frac{\partial f}{\partial a} da = b da, \; \frac{\partial f}{\partial b} db = a db.$$

Die zu erfüllende Bedingung ist somit

$$b da = a db$$

oder

$$\frac{da}{a} = \frac{db}{b}.$$

Beide Grössen müssen mit gleicher relativer Genauigkeit, d. h. auf gleiche Bruchtheile ihres Werthes gemessen werden.

Erscheint die Grösse f als Quotient, so ist

$$f = \frac{a}{b}$$

$$\frac{\partial f}{\partial a} da = \frac{da}{b}, \; \frac{\partial f}{\partial b} db = -\frac{a}{b^2} db$$

und wir haben

$$\frac{da}{b} = -\frac{a}{b^2} db$$

oder

$$\frac{da}{a} = -\frac{db}{b},$$

was dieselbe Bedingung wie beim Produkt ergiebt.

Haben wir f in der Gestalt $a + mb$, wo m als fehlerfreier Koefficient angesehen werden soll, so folgt

$$\frac{\partial f}{\partial a} da = da, \frac{\partial f}{\partial b} db = mdb$$

$$da = mdb.$$

Der Fehler b soll m-Mal kleiner sein, als der in a.

Weitere Fälle wird der Leser der bestimmten Aufgabe gegenüber hiernach leicht behandeln können.

Rechnungen, wie die vorstehenden, sind zunächst mit allen Grössen anzustellen, welche mit einem Fehler behaftet sein können; absolute Koefficienten, wie die Zahlen π, e (die Basis der natürlichen Logarithmen) u. s. w. kommen dabei nicht in Frage. Dabei ergiebt es sich häufig, dass mit geringer Mühe einzelne gemessene Grössen so genau bestimmt werden können, dass ihr Einfluss auf den Fehler des Resultats dem der anderen Grössen gegenüber sehr geringfügig, kleiner als ein Fünftel oder Zehntel der anderen Einflüsse ist. Solche Grössen können dann auch als absolut genau behandelt und bei der Abschätzung des schliesslichen Fehlers vernachlässigt werden. Eine Grenze hierfür festzustellen, würde allerdings unter allen Umständen willkürlich sein, doch wird, wenn ein schliesslicher Fehler kleiner als ein Zehntel der anderen ist, seine Vernachlässigung für unsere Zwecke immer gerechtfertigt erscheinen und meist wohl auch schon, wenn er ein Fünftel beträgt.

Berechnung der Messungen. Ist der Messplan aufgestellt, so wird der Apparat hergerichtet, korrigirt oder kalibrirt (s. w. u.) und es werden die Messungen ausgeführt. Im Allgemeinen wird man jedes zu beobachtende Ding mehrmals messen, theils um sich gegen zufällige grobe Irrthümer beim Ablesen und Aufzeichnen zu schützen, theils um die Genauigkeit der Definition (S. 2) kennen zu lernen und den Betrag der vorhandenen Fehler zu ermitteln, soweit sie von den noch veränderlich gebliebenen Einflüssen abhängig sind.

Aus n wiederholten Messungen a_1, a_2, a_3 ... derselben Grösse ergiebt sich als wahrscheinlichster Mittelwerth a das arithmetische Mittel

$$a = \frac{a_1 + a_2 + a_3 \ldots + a_n}{n} = \frac{\Sigma a}{n}.$$

Beim Ausrechnen ist es unzweckmässig, die ganzen Werthe der a zu addiren; man addirt vielmehr nur die Abweichungen der

a von einer nahe belegenen runden Zahl, nimmt von diesen das Mittel und fügt es jener runden Zahl hinzu. Man zerlegt mit anderen Worten jedes a_n in einen konstanten Werth a_0 plus einem kleinen Zusatz $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \ldots \alpha_n$, so dass $a_1 = a_0 + \alpha_1$, $a_2 = a_0 + \alpha_2$ ist u. s. w., woraus sich unmittelbar $a = a_0 + \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \ldots \alpha_n}{n}$ ergiebt.

So seien z. B. an einer Kreistheilung nacheinander abgelesen $23^0 13$, $23^0 15$, $23^0 16$, $23^0 12$, $23^0 09$; so setzt man $a_0 = 23^0 10$, und hat die α gleich 3, 5, 6, 2, —1; die Summe ist 15, der Mittelwerth 3.0, somit ist der gesuchte Mittelwerth $a = 23.10 + 0.030 = 23.130$. Man ersieht aus diesem Beispiel gleichzeitig die Art der Rechnung, nach welcher man die Decimalen der letzten Stelle vorläufig als Ganze behandelt und ihren Stellwerth erst zuletzt berücksichtigt. Das Mittel wird im Allgemeinen auf eine Decimale mehr berechnet, als die Ablesungen besitzen.

Dieses Mittelziehen soll am unmittelbaren Messungsergebniss vorgenommen werden und nicht an etwa aus ihnen berechneten Funktionen. Ist jene Kreistheilung z. B. die einer Tangentenbussole, so hat man nicht etwa von jeder Ablesung die Tangente aufzusuchen und diese Werthe zu einem Mittel zu vereinigen, sondern man muss dies an den unmittelbaren Ablesungen ausführen und zu dem Mittelwerthe des Winkels die Tangente suchen. Dies ist nicht nur das bequemere, sondern auch das theoretisch richtigere Verfahren.

Mittlerer Fehler der Beobachtung und des Mittelwerthes. Die Wahrscheinlichkeitsrechnung ergiebt für den mittleren Fehler f, welcher als jeder einzelnen Beobachtung anhaftend vorausgesetzt werden kann, den Ausdruck

$$f = \pm \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n-1}}$$

und für den mittleren Fehler F des Mittelwerthes

$$F = \pm \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n(n-1)}}.$$

Hier bedeutet d die Abweichung jeder einzelnen Beobachtung vom Mittelwerth, also $d_1 = a - a_1$, $d_2 = a - a_2$ u. s. w., Σd^2 ist die Summe der Quadrate dieser Abweichungen und n wie früher die Zahl der Beobachtungen. Aus dem mitgetheilten Beispiel folgt $\Sigma d^2 = 0 + 4 + 9 + 1 + 16 = 30$, somit $f = 2.7$ und $F = 1.2$. Das Resultat der fünf Messungen ist somit zu schreiben $a = 23.130 \pm 0.012$.

Aus der Formel für F ergiebt sich, dass der mittlere Fehler des Ergebnisses durch Wiederholung der Beobachtungen vermindert werden kann, aber nur im Verhältniss der Quadratwurzel aus der Zahl der Beobachtungen. Um also z. B. den mittleren Fehler auf seinen halben Werth, 0.006, einzuschränken, muss die Zahl der Messungen vervierfacht, d. h. auf 20 gesteigert werden.

Der mittlere Fehler der Einzelbeobachtung wird natürlich durch die Vermehrung der Messungen nicht kleiner, sondern nur genauer bestimmt.

Neben diesen mittleren Fehlern sind noch vielfach die „wahrscheinlichen" Fehler im Gebrauch, welche sich aus den vorigen durch Multiplikation mit 0.6745 oder rund $^2/_3$ ergeben. Ich sehe von ihrer Anwendung keinen Nutzen.

Die Berechnung des mittleren Fehlers geschieht einerseits zur Beurtheilung der Genauigkeit des erhaltenen Ergebnisses, andererseits als Anhaltspunkt für die Vereinigung mehrerer auf verschiedenen Wegen erhaltener Bestimmungen der Mittelwerthe derselben Grösse zu einem allgemeinen Mittel. Für den letzteren Zweck berechnet man die Maasszahl der Genauigkeit oder das „Gewicht" p, welches umgekehrt proportional dem Quadrate des mittleren Fehlers F ist, $p = \frac{1}{F^2}$. Sind m_1, $m_2 \ldots$ die einzelnen Mittel, so ist das allgemeine Mittel m gleich [1])

$$m = \frac{p_1 m_1 + p_2 m_2 + \ldots}{p_1 + p_2 + \ldots}$$

und der wahrscheinliche Fehler des allgemeinen Mittels gleich

$$F^0 = \sqrt{\frac{\Sigma p d^2}{(n-1)\Sigma p}}.$$

Diese Formeln gelten indessen nur unter der Voraussetzung, dass den verschiedenen Methoden, nach welchen die einzelnen Mittel m_1, m_2 u. s. w. bestimmt worden sind, keine konstanten Fehler anhaften. Diese Voraussetzung ist ausserordentlich viel seltener erfüllt, als man meinen sollte.

Zusammengesetzte Fehler. Die zur Ermittelung des Fehlers im Ergebniss einer zusammengesetzten Beobachtung erforder-

1) Man erleichtert sich auch hier die Rechnung auf die S. 5 angegebene Weise.

lichen Rechnungen stimmen völlig mit denen überein, welche bezüglich des Einflusses der Messungsbestandtheile auf das Resultat bereits früher (§ 3) ausgeführt worden sind. Man hat also die Formel, welche das Resultat r in der Gestalt

$$r = f(a, b, c \ldots)$$

ausdrückt, nach einander nach $a, b, c \ldots$ partiell zu differenziren, und erhält in der Gestalt $\frac{\partial f}{\partial a}, \frac{\partial f}{\partial b} \ldots$ die Faktoren, mit denen man die Fehler in $da, db, \ldots$ in $a, b, \ldots$ zu multipliziren hat, um die entsprechenden Fehler in r zu erhalten.

Der gesammte mittlere Fehler beträgt schlimmsten Falles, nämlich wenn die Theilfehler alle gleiches Zeichen und ihren mittleren Werth haben, die Summe der Theilfehler $dr = \frac{\partial f}{\partial a} da + \frac{\partial f}{\partial b} db + \ldots$. Der mittlere Werth Fr des gesammten Fehlers ist gleich $Fr = \sqrt{fa^2 + fb^2 + \ldots}$, wo der Kürze wegen $\frac{\partial f}{\partial a} da = fa$ u. s. w. gesetzt worden ist.

Zufällige und konstante Fehler. Wenn man Messungen derselben Grösse wiederholt ausführen will, so muss man alle Umstände, von denen die Grösse abhängt, konstant lassen, oder als Korrektionen in Rechnung bringen. Alsdann rühren die übrig bleibenden Verschiedenheiten in den einzelnen Messungen von den unbeherrscht gebliebenen Resten dieser Unterschiede, den Unsicherheiten der Ablesungen, zufälligen Störungen und dergleichen Ursachen her, durch deren Wirkung im Allgemeinen ebenso häufig die abgelesenen Werthe zu gross wie zu klein erscheinen werden; das arithmetische Mittel der Ablesungen wird dann, wie erwähnt, den wahrscheinlichsten Werth des Ergebnisses darstellen.

Nun ist aber diese Bedingung, dass man alle Einflüsse auf das Messungsergebniss konstant gelassen oder berücksichtigt hat, in aller Strenge nie zu erfüllen; man kann ihre Schwankungen nur auf einen Betrag herabdrücken, welcher unterhalb einer gewissen Grenze liegt, die dann eben die Fehlergrenze der Messungen darstellt. Aber noch nach einer anderen Seite wird die Bedingung verletzt. Um alle Einflüsse zu berücksichtigen, muss man sie kennen und dies ist gerade bei der Untersuchung noch unbekannter Erscheinungen im Allgemeinen nicht der Fall.

Man wird also im Allgemeinen voraussetzen müssen, dass sich neben den berücksichtigten Einflüssen noch andere geltend machen, deren Betrag unbekannt ist und die in dem mittleren Fehler des Ergebnisses in dem Falle nicht zu Tage treten, dass sie während der Messungsreihe nicht oder nur wenig gewechselt haben. Wenn z. B. das specifische Gewicht des Kupfers bestimmt werden soll und das Stück Metall, mit dem gearbeitet wird, hat eine Blase, so wird ein zu kleiner Werth erhalten werden und da die Ursache des Fehlers konstant bleibt, so wird sein Betrag durchaus nicht im Werthe des mittleren Fehlers zum Ausdruck gelangen.

Der Weg, solche konstante Fehler zu entdecken, ist der, die zu messende Grösse mittelst verschiedener Methoden und an verschiedenen Objekten zu messen. Weichen dann die einzelnen Mittelwerthe von einander nicht mehr ab, als nach den Beträgen der mittleren Fehler jedes Mittels zu erwarten ist, so sind konstante Fehler entweder gar nicht oder in allen Fällen gleichartig und in gleichem Betrage vorhanden. Dass das zweite zufällig eintritt, ist in dem Masse weniger wahrscheinlich, als die Mannigfaltigkeit der Methoden grösser wird. Schon bei drei oder vier unabhängigen Versuchsreihen wird man in dieser Beziehung ziemlich sicher sein können.

Es muss betont werden, dass diese Voraussetzung für die Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung in unserem Gebiet der messenden Wissenschaften nur äusserst selten erfüllt ist. Mit einziger Ausnahme der Messungen von Stas weichen beispielsweise alle Atomgewichtsbestimmungen eines und desselben Elementes viel mehr von einander ab, als die mittleren Fehler der einzelnen Reihen erwarten liessen und zwar trifft dies nicht nur für die Messungen verschiedener Beobachter, sondern auch für die nach verschiedenen Methoden von einem Beobachter ausgeführten Messungen zu. Bei allen diesen Versuchen waren somit noch konstante Fehler nachgeblieben, deren Ursache der Aufmerksamkeit der Forscher entgangen war. Aehnlich, nur meist noch schlimmer steht es in anderen Gebieten.

Die Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung und der sich aus ihr ergebenden Methode der kleinsten Quadrate ist daher bei physikalisch-chemischen Messungen in der Mehrzahl der Fälle nicht nur überflüssig, sondern thatsächlich fehlerhaft, weil sie eine Voraussetzung enthält, welche bei weitem nicht erfüllt zu sein pflegt. Dagegen ist die Berechnung mittlerer Fehler der einzelnen Reihen von grossem Nutzen, da sie beim Vergleich unabhängiger Reihen

darüber Auskunft giebt, wie gross der Betrag der konstanten Fehler einiger oder aller Methoden noch mindestens ist und somit Fingerzeige für ihre Aufsuchung und Beseitigung liefert.

Wahrscheinlicher Werth eines konstanten Intervalls. Werden die der Funktion $X = a + bn$ entsprechenden Werthe von X für verschiedene ganzzahlige Werthe von n bestimmt, so ist der wahrscheinlichste Mittelwerth des Intervalls b gegeben[1]) durch

$$b = 6\frac{(n-1)(X_n - X_1) + (n-3)(X_{n-1} - X_2) + \ldots}{n(n^2-1)}.$$

Derartige Aufgaben kommen sehr häufig vor; in unserem Gebiete beispielsweise bei der stöchiometrischen Bearbeitung der Eigenschaften homologer Reihen für den Einfluss von CH^2. Wenn man nur das arithmetische Mittel aus den für aufeinanderfolgende Werthe von n bestimmten b-Grössen zöge, so würde der Einfluss der mittleren Messungen, wie man sich leicht überzeugt, ganz herausfallen, und der Werth von b wird gleich $\frac{X_n - X_1}{n-1}$, d. h. so, als wenn nur die äussersten Werthe gemessen worden wären.

In jedem Falle ist übrigens zu prüfen, ob die Voraussetzung, dass b konstant ist, zulässig ist. In dem eben erwähnten Falle ist dies meist zweifelhaft.

Korrektionen. Jedes getheilte Messinstrument ist mit Theilungsfehlern behaftet, welche häufig mehr betragen, als die Fehler der Ablesung und muss deshalb, bevor es zu genauen Messungen benutzt werden kann, kalibrirt oder korrigirt werden. Das Verfahren dabei besteht im Allgemeinen darin, dass ein Objekt, dessen Unveränderlichkeit in Bezug auf die gemessene Grösse sicher ist (oder dessen Veränderlichkeit man genau kennt), an verschiedenen Stellen des getheilten Instruments gemessen wird; die Abweichungen dieser verschiedenen Messungen von einander geben den Betrag der Fehler zu erkennen.

Der systematische Plan einer Korrektionsuntersuchung ist je nach dem Falle verschieden; die Aufgabe ist dabei stets, mit einem Minimum von Arbeit ein Maximum von Genauigkeit zu erreichen. Einzelne typische Fälle werden später ausführlich geschildert werden.

Bei Instrumenten, bei denen durch Zusammenfügung einzelner individueller Stücke der Messbetrag erreicht wird (Gewichtssätze,

---

1) Kohlrausch, prakt. Phys. S. 15, wo auch der Beweis nachzusehen ist.

Widerstandskasten u. dergl.), handelt es sich um eine begrenzte Anzahl von Verbesserungen, nämlich um so viele, als Stücke vorhanden sind. In diesem Falle wird der Plan so entworfen, dass experimentell so viele unabhängige Gleichungen zwischen den Stücken (nämlich $n-1$, wenn n die Anzahl der Stücke ist) erlangt werden, als zur Ermittelung der Beziehung zwischen den Stücken erforderlich sind. Ist weiter keine Beziehung (z. B. auf eine Normaleinheit) gegeben, so setzt man die Summe sämmtlicher Stücke gleich dem Nominalwerth und berechnet dann mittelst der experimentellen Feststellungen den wahren Werth jedes einzelnen Stückes; der Unterschied: wahrer Werth minus Nominalwerth giebt dann die Korrektion des Stückes, d. h. die Grösse, die zu dem Nominalwerth gefügt werden muss, um den wahren Werth zu ergeben. Ist eine Normaleinheit gegeben, so stellt man durch einen weiteren Versuch das Verhältniss zwischen ihr und dem nominell gleichen Stück fest und bezieht hierauf die übrige Rechnung.

Wenn die Möglichkeit nicht gegeben ist, die Messgrösse aus Stücken zusammenzufügen, so muss das Instrument fortlaufend getheilt sein und zwar ist, ganz besondere Umstände ausgenommen, die Theilung stets in gleichen Abständen zu bewirken. Die Korrektur kann sich dann nicht auf jedes einzelne Intervall erstrecken. Man fasst vielmehr eine grössere Anzahl von Intervallen, 10, 50, 100, zu einer Einheit zusammen und ermittelt für diese auf ähnliche Weise die Korrektionen. Das weitere Verfahren beruht auf der Voraussetzung, dass die Fehler sich langsam und stetig ändern. Bestimmt man daher für eine gewisse Anzahl von Stellen der Theilung die Fehler, d. h. die Abweichung vom Sollwerth, so ist man berechtigt, die Fehler für die zwischenliegenden Stellen unter der Voraussetzung zu schätzen, dass sie sich den gemessenen stetig anschliessen, d. h. sie zu interpoliren.

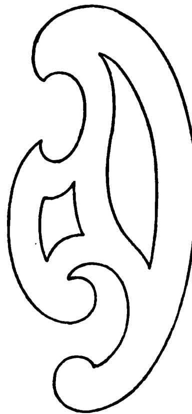
Je nach dem relativen Betrage der Fehler wird man die Interpolation mehr oder weniger eingehend durchführen. Sind die Abweichungen sehr gering und sehr regelmässig, so kann man annehmen, dass zwischen den untersuchten Punkten der Fehler sich proportional ändern wird. Ist im Punkt a der Fehler gleich α, und im Punkt b gleich β, so ist für einen zwischenliegenden Punkt c der Fehler γ gegeben, indem man einen Werth zwischen α und β sucht, dessen Abstände von α und β sich ebenso verhalten, wie die Abstände des Punktes c von a und b. Hat also ein Thermometer bei 10^0 den Fehler $+ 0.23$ und bei 20^0 den Fehler $+ 0.11$, so hat es bei 13^0 den Fehler $+ 0.19$.

Diese einfache Proportionsrechnung muss in Fällen, wo der Fehler beträchtlicher ist, oder genauer berechnet werden soll, durch eine etwas wahrscheinlichere Annahme ersetzt werden, indem man eine Funktion sucht, welche die Fehler stetig darstellt und eine Berechnung der Zwischenwerthe gestattet. Hier ist es bei weitem am zweckmässigsten, nicht rechnend, sondern zeichnend diese Funktion zu entwerfen und der Zeichnung die interpolirten Werthe zu entnehmen.

Man macht gegen dieses Verfahren häufig den Einwand, es sei willkürlich. Doch sind die bei rechnerischer Interpolation gemachten Annahmen (ohne welche überhaupt keine Interpolation möglich ist), wie z. B. die Annahme, dass drei aufeinander folgende Punkte in einer Parabel liegen, ebenso willkürlich, und das Zeichenverfahren hat daneben den sehr grossen Vortheil der Schnelligkeit und Uebersichtlichkeit.

Ausführung graphischer Interpolationen. Man findet im Handel Papier, welches mit einem Netz gerader Linien von 1 mm Entfernung unter Bezeichnung der Fünfer und Zehner bedruckt ist, und welches sich für unsere Zwecke sehr gut eignet. Die Interpolation geschieht, indem man die Sollwerthe in geeignetem Massstabe (ganze Länge 20 bis 50 cm) an die Abscissenachse trägt, und die Korrektionen in vergrössertem Massstabe als Ordinaten hinzufügt. Die erhaltenen Punkte werden dann durch eine stetige Kurve verbunden, deren Ordinaten für jeden zwischenliegenden Punkt die Fehler angeben.


Fig. 1.


Fig. 2.

Das Ziehen der Kurve aus freier Hand gelingt nur geübten Zeichnern befriedigend. Sehr brauchbare Ergebnisse erhält man aber, wenn man zunächst den annähernden Lauf der Kurve mit der Hand in leisen Strichen skizzirt und dann mit Hilfe von Kurvenlinealen kürzere Gebiete derselben, drei, womöglich vier Punkte umfassend, folgeweise auszieht. Kurvenlineale sind mannigfaltig geschweifte, aus Holz oder Ebonit gefertigte Lineale (Fig. 1 und 2), die von Architekten gebraucht werden und in den Handlungen mit Zeichen-

materialien vorräthig sind. Man wählt sich einige mit möglichst flachen Kurven aus.

Noch ausgiebiger sind Lineale aus dünnem Stahl, welche mit einem Rücken von Blei versehen sind und sich in beliebige, sehr stetig verlaufende Kurven biegen lassen. Sie werden gleichfalls von den Technikern benutzt. Man kann sie sich selbst herstellen, wenn man ein geeignetes Stahlband an einem Rande mit einem umgelegten Bleistreifen versieht, den man leicht anhämmert. Das Blei dient zur Erhaltung der geformten Kurve, die Stahleinlage bewirkt, dass die Kurve stetig verläuft und keine Ecken und Brüche erhält. Man hält am besten ein dünneres Lineal für stark gekrümmte Kurven und ein stärkeres für geringere Krümmungen bereit.

Mit solchen graphischen Methoden hat man sich durch häufigen Gebrauch möglichst vertraut zu machen. Sie dienen nicht nur für den eben dargelegten Zweck, sondern sind wichtige Hilfsmittel der Forschung in unbekannten Gebieten.

Benutzung der Korrektionen. Hat man die Korrektionen einer Theilung ermittelt, so ist jeder Ablesung an derselben der Werth der Korrektion an der fraglichen Stelle unter Berücksichtigung des Zeichens hinzuzufügen. Das Zeichen wird so gewählt, dass die Hinzufügung der Korrektion zur Ablesung am Instrument den richtigen Werth ergiebt. Sind die abgelesenen Strecken z. B. kleiner, als die wahren Entfernungen, so ist die Korrektion positiv zu notiren und umgekehrt.

Haben die Korrektionen kleine Werthe, so ist es am besten, sie, wenn es sonst angeht, unmittelbar an den zugehörigen Stellen der Theilung zu notiren. Anderenfalls schreibt man sie auf einen geeigneten Streifen Papier oder dünner Pappe, welchen man neben dem Instrument so anbringt, dass neben jeder Stelle die zugehörige Korrektion zu finden ist. So lege ich z. B., wenn eine Bürette korrigirt ist, sie auf den Tisch, daneben einen 2 cm breiten Streifen aus starkem Papier von der Länge der Bürette und schreibe neben jedem Kubikcentimeterstrich die Korrektion auf das Papier. Beim Gebrauch der Bürette hängt der Streifen in richtiger Lage daneben und jede Ablesung wird, bevor man sie niederschreibt, durch Anbringung der Korrektion auf den richtigen Werth reduzirt. Will man sich gegen etwaige Versehen schützen, so kann man zur Sicherheit die unmittelbare Ablesung und daneben den korrigirten Werth hinschreiben und hat dann die Möglichkeit späterer Kontrole. Bei besonders wichtigen Messungen wird man diese Vorsicht beobachten; bei laufender Arbeit wird sie wohl meist entbehrlich sein.

Muss grössere Sorgfalt auf die Korrektionen verwendet werden, so notirt man die rohen Ablesungen und führt die Korrektionsrechnung am besten mit Hilfe der Kurve durch.

Mehrfache Korrekturen. Wenn ein Nullpunkt in der Bezifferung des Instruments vorhanden ist, der im Uebrigen willkürlich ist (wie z. B. an einem Massstabe oder einer Kreistheilung), so setzt man den Fehler des Nullpunktes gleich Null und bezieht alle Abweichungen auf diese Voraussetzung. In manchen Fällen sind dagegen Anfangs- und Endpunkt anderweitig definirt. Gewöhnlich zerfällt dann die Ausführung der Korrektion in zwei Theile. Man bestimmt zunächst die Theilungsfehler mit Bezug auf den Nullpunkt und sodann den absoluten Fehler des Nullpunktes; letzterer wird den erstgefundenen Fehlern mit Rücksicht auf das Zeichen hinzugefügt.

In anderen Fällen ist der Nullpunkt willkürlich, dagegen wird der Endpunkt anderweitig bestimmt. Dann müssen allen zwischenliegenden Korrektionen Werthe hinzugefügt werden, welche proportional dem Abstande vom Nullpunkt zunehmen und entsprechende Bruchtheile der Endkorrektion sind.

Haben endlich Anfangs- und Endpunkt beide noch besondere Korrekturen zu erfahren, so müssen beide eben angegebenen Ergänzungen gleichzeitig ausgeführt werden, d. h. es muss zu jedem Werth die Korrektur des Nullpunktes plus einem dem Abstande von diesem proportionalen Bruchtheil des Unterschiedes zwischen der Korrektur des Anfangs- und Endpunktes hinzugefügt werden.

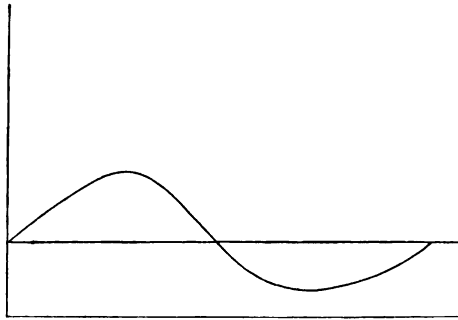


Fig. 3.

Bei der graphischen Interpolation der Korrekturkurve stellen sich diese Zusätze als Aenderungen der Abscissenachse dar. Im ersten Falle wird sie parallel sich selbst um ein Stück verlegt (Fig. 3), im zweiten um den Anfangspunkt so gedreht, dass ihr Endpunkt auf den entsprechenden Werth fällt (Fig. 4), im dritten Falle tritt Verlegung und Drehung gleichzeitig ein (Fig. 5).

Da die Ablesung der Korrektur von der neuen Abscissenachse aus unbequem ist, indem man Summen aus je zwei einzeln abzulesenden Antheilen bilden muss, so ist es weit zweckmässiger, erst

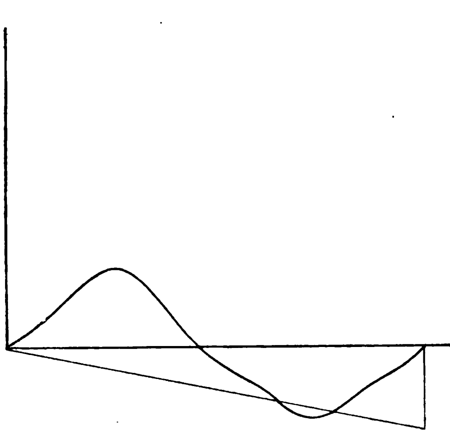


Fig. 4.

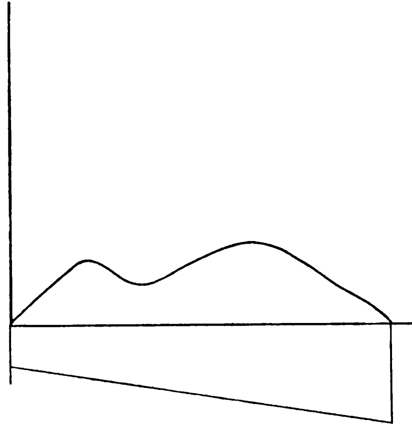


Fig. 5.

die neue Abscissenachse zu bestimmen und die Fehler alsbald in Bezug auf diese einzutragen; die endgültigen Korrektionen sind dann von der gewöhnlichen Nullachse aus abzulesen. Die Figuren 3 bis 5 nehmen dann die Gestalt der Fig. 6 bis 8 an:

Man erledigt auf diese Weise die Summirung beider Korrekturgruppen ein für allemal.

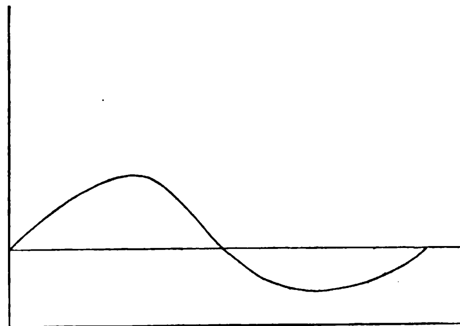
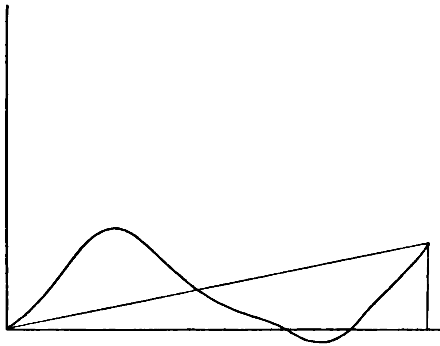


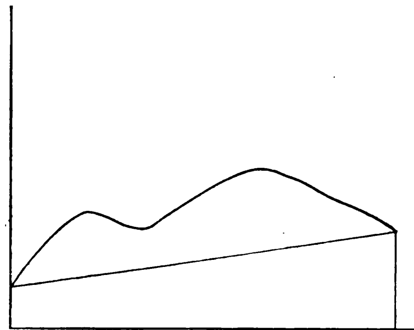
Fig. 6.

Regeln für das Zahlenrechnen. Rechnungen werden im Allgemeinen mit einer Stelle mehr durchgeführt, als die Genauigkeit der Messungen ergiebt. Bei Additionen und Subtraktionen sind die absoluten Werthe der Fehler massgebend, bei Multiplikationen und Divisionen die relativen. Der Fehler des Ergebnisses wird dabei von dem grössten Fehler der an demselben betheiligten Summanden und Faktoren bestimmt. Sind z. B. zwei Strecken zusammenzusetzen, von denen eine auf 205.3 cm, die andere auf 0.2829 cm bekannt ist, so wird man die Summe nicht auf

$$\begin{array}{r} 205.3 \\ 0.2829 \\ \hline 205.5829 \end{array}$$

ausrechnen, sondern man darf nur für etwaige weitere Rechnungen 205.58 nehmen oder als Ergebniss 205.6 schreiben, wenn nicht weiter gerechnet werden soll. Denn die Zahl der Stellen in einem


Fig. 7.


Fig. 8.

experimentellen Ergebniss soll stets gleichzeitig die Grenze der Genauigkeit angeben, derart, dass die vorletzte Stelle als sicher, die letzte als unsicher gilt. Nur für ausgedehntere und besondere rechnerische Sorgfalt erfordernde Arbeiten nimmt man noch eine Stelle hinzu, kürzt aber das Resultat wieder wie angegeben.

Bei der Multiplikation und Division erlangt man auch nicht mehr brauchbare Ziffern, als der am ungenauesten bestimmte Faktor enthält. Es ist deshalb nur irreführend, in der gewöhnlichen Weise eine vollständige Multiplikation auszuführen, da man von dem Produkt doch nur höchstens die Hälfte der Ziffern brauchen kann. Ist beispielsweise der Radius r eines Kreises gleich 3.25 cm gefunden worden, so ist der Umfang desselben gleich $2r\pi$ oder gleich $2 \times 3.25 \times 3.14159$. Von diesen Faktoren sind 2 und 3.14159 fehlerfrei, da sie absolute Zahlenkoefficienten sind, 3.25 wird nach der angegebenen Regel einen Fehler von einigen Einheiten der letzten Stelle haben. Somit wird ein Produkt der drei Zahlen auf einige Einheiten der dritten geltenden Ziffer genau sein und alle folgenden Ziffern sind überflüssig. Statt also das Produkt auf 20.420335 auszurechnen, wird man $\pi = 3.14$ nehmen und damit 20.4 berechnen; alles weitere ist vom Uebel. Allenfalls wird man, wie erwähnt, bei längeren Rechnungen eine Ziffer mehr, also 20.42 benutzen.

Bei der Anwendung von Logarithmen ergiebt sich diese Rechnungsart von selbst, indem man die Logarithmen mit einer Stelle mehr als die ungenaueste Zahl enthält, benutzt. Multiplicirt man aber in gewöhnlicher Weise, so erlangt man zu viele Ziffern, deren überflüssige Berechnung man sich durch abgekürzte Multiplikation ersparen kann. Das gleiche gilt für die Division.

Haben wir z. B. einen Skalenausschlag am Galvanometer gleich 235.6 mm gefunden und wissen wir, dass ein Volt einen Ausschlag von 184.3 mm giebt, so kann die elektromotorische Kraft mit vier geltenden Ziffern berechnet werden. Die erforderliche Division wird dann folgendermassen geführt:

```
                           Gewöhnliche Rechnung
235.6|184.3 = 1.278     235.6|184.3 = 1.278
184.3                   184.3
 51.3                   5130
 36.9                   3686
 14.4                    14440
 12.8                    12901
  1.5                     15390
                          14744
                            646
```

wobei man bei den einzelnen Theildivisionen fortlaufend eine Ziffer des Divisors weniger benutzt, indem man in jedem Produkt die letzte Ziffer rechts nach dem im Kopfe berechneten folgenden Werth abrundet.

Ebenso wird die Multiplikation ausgeführt, wobei die Ziffern des Multiplikators von links nach rechts genommen werden, statt wie üblich umgekehrt. Ein Beispiel wird jede weitere Erläuterung entbehrlich machen.

```
                      Gewöhnliche Rechnung
   28.341                28.341
  552.69                552.69
14170.5               14170.5
 1417.1                1417.05
   56.7                  56.682
   17.0                  17.0046
    2.6                   2.55069
15663.9               15663.78729
```

Die Angewöhnung an diese Art des Rechnens kann nicht dringend genug anempfohlen werden; die gewöhnliche Art muss als unwissenschaftlich bezeichnet werden.

Einige Achtsamkeit beanspruchen die Anfangsziffern bei der Bestimmung der Anzahl geltender Ziffern. Haben wir z. B. 9.3 × 1.45 zu multipliziren, so werden wir das Produkt nicht strikt der Regel nach mit nur zwei Ziffern gleich 13 schreiben, sondern mit dreien, nämlich 13.5. Denn betrüge der Fehler in der Zahl 9.3 z. B. eine Einheit, so wäre durch die Abkürzung des Produktes von dem vollständigen Werth 13.485 auf 13 ein viel grösserer Fehler, nämlich einer von 3.6 % statt des ursprünglichen von 1.1 %, in das Resultat gebracht worden. Die Regel von dem Beibehalten der kleinsten geltenden Zifferzahl soll daher nur für den Fall befolgt werden, dass die erste Ziffer des Resultats grösser ist, als die erste Ziffer des ungenauesten Faktors; ist sie kleiner, so ist noch eine Stelle hinzuzunehmen. Das gleiche gilt für die Division.

Nullen vor dem Werth in echten Dezimalbrüchen werden nicht als geltende Ziffern gerechnet, 0.000058 hat nur zwei geltende Ziffern. Dagegen sind Nullen am Ende der Zahl hinzuzuschreiben, wenn sie sich bei der Rechnung oder Messung ergeben; die Zahl 3.200 besagt, dass der Werth auf einige Tausendstel bekannt ist, während 3.2 bedeutet, dass die Fehler einige Zehntel betragen können.

Rechenhilfsmittel. Eine grosse Anzahl von Messungsmethoden ist von der Gestalt, dass die unmittelbare Ablesung dem zu messenden Werth proportional ist (unmittelbar oder nach Anbringung einer additiven Konstanten). Demgemäss sind Multiplikationen und Divisionen unaufhörlich wiederkehrende Arbeiten, deren schnelle und bequeme Ausführung eine Sache von einigem Belang ist.

Als erstes und allgemeinstes Hilfsmittel stellen sich hier die Logarithmentafeln dar, von denen man je nach der Genauigkeit der Werthe vier- bis siebenstellige benutzen wird. Fast in allen Fällen sind vierstellige Logarithmen ausreichend und hat man sich erst daran gewöhnt, die Rechnungen mit denselben im Kopf auszuführen, so giebt es kaum ein förderlicheres Hilfsmittel, da die ganze Tafel auf zwei Oktavseiten Platz findet und somit mit einem Blick übersehen werden kann.

Hat man viele Zahlen mit einem und demselben Faktor zu multipliziren, so schreibt man sich zweckmässig den Logarithmus des konstanten Faktors auf ein Stückchen Papier und legt ihn in der Tafel über den Logarithmus des jeweiligen veränderlichen Faktors, worauf die Addition beider Zahlen im Kopfe leicht auszuführen ist. Bei derartigen Divisionen ist es angenehmer, die Subtraktion

durch die Addition der dekadischen Ergänzung des Logarithmus des konstanten Divisors zu ersetzen. Um die Charakteristik kümmert man sich am besten während der Rechnung mit Logarithmen überhaupt nicht, sondern rechnet nur mit den Mantissen; dabei gewöhnt man sich, das Ergebniss durch eine unabhängige Berechnung desselben in runden Zahlen im Kopf zu kontrolliren, wodurch sich die Stellung des Kommas ergiebt.

Rechenschieber. Gleichfalls in hohem Masse bequem ist die Anwendung der Logarithmen in Form eines Rechenschiebers. Im Handel kommen meines Wissens nur ganz kurze Taschenapparate für den technischen Gebrauch vor, deren Genauigkeit für die meisten wissenschaftlichen Anwendungen unzureichend ist. Wohl aber kann man sich mit geringer Mühe selbst derartige Vorrichtungen anfertigen, welche bei noch mässiger Ausdehnung (etwa 1 m Länge) eine Genauigkeit von mehr als 1 : 1000 erreichen lassen und daher bei den meisten Rechnungen Anwendung finden können.

Das Prinzip dieser Vorrichtungen besteht bekanntlich darin, dass man die numerischen Werthe der Logarithmen von 1 bis 10 als Längen auf zwei Massstäben abträgt und an die Theilstriche die Numeri der entsprechenden Logarithmen schreibt. Um das Produkt mn zu finden, setzt man den Theilstrich für 1 des ersten Stabes an den Theilstrich für m des zweiten und sucht auf dem ersten den Faktor n auf; gegenüber demselben befindet sich auf dem zweiten Stabe die Zahl für den Werth des Produktes mn. Denn man hat durch diese Operation zum Logarithmus von m den Werth des Logarithmus von n gefügt (beide als Längen dargestellt) und die gegenüber n befindliche Stelle des zweiten Stabes entspricht der Summe beider Logarithmen. Folglich ist der beigeschriebene Numerus der Werth des Produktes mn. Liegen die zu multiplizirenden Zahlen nicht zwischen 1 und 10, so führt man die Multiplikation ohne Rücksicht auf das Dezimalkomma aus und ergänzt dieses durch eine beim blossen Anblick der Faktoren sich ergebende Ueberschlagsrechnung im Kopfe.

Die Division $\frac{m}{n} = q$ wird derart ausgeführt, dass man den Theilstrich für 1 des ersten Stabes an den Theilstrich für den Divisor n des zweiten Stabes setzt und auf letzterem den Werth des Dividendus m aufsucht. Gegenüber diesem findet man auf dem ersten Stabe den Quotienten q, wie sich alsbald ergiebt, wenn man beachtet, dass man $log\, m = log\, n + log\, q$ gemacht hat.

Wenn der Rechenschieber nur eine einmalige Theilung von 1 bis 10 trägt, so sind die Produkte von Faktoren, welche eine Stelle mehr ergeben, nicht mehr gegenüber dem zweiten Faktor zu finden; während 2×3 und 3×3 nach der oben angegebenen Weise gerechnet werden können, ist 4×3 nicht mehr ausführbar. Bei den kleinen Rechenschiebern ist deshalb die erste Theilung um eine zweite, ganz gleiche verlängert, was den Erfolg hat, dass noch eine zweite Logarithmenreihe mit der Kennziffer 1 vorhanden ist (wenn die der ersten gleich Null gesetzt wird), wodurch sämmtliche Zahlen bis 100 in die Reihe fallen und somit sämmtliche Produkte bis $9.9 \ldots \times 9.9 \ldots$ beherrscht werden. Bei den genaueren und deshalb längeren Rechenschiebern würden dadurch ungefüge Ausdehnungen nothwendig werden; man verzichtet daher auf diese Bequemlichkeit, da man auch Rechenschieber von einfacher Länge zur Auswerthung solcher Produkte gleichfalls benutzen kann.

Um ein solches Produkt mn, welches eine Stelle (vor dem Komma) mehr hat, als die Faktoren, zu ermitteln, setzt man statt des Anfangspunktes der Theilung des ersten Stabes den Endpunkt derselben an die Zahl m auf dem anderen Stabe und sucht n auf dem ersten auf; diesem Punkte liegt der Werth des Produktes auf dem zweiten gegenüber. Die Richtigkeit des Verfahrens ergiebt sich daraus, dass wenn man den Endpunkt an m bringt und den zweiten Stab durch eine angesetzte gleiche logarithmische Theilung rückwärts verlängert denkt, der Anfangspunkt gleichfalls bei m liegen würde.

Ebenso hat man zu verfahren, wenn die Anfangsziffer des Divisors grösser ist als die des Dividendus, so dass der Quotient eine Stelle weniger hat. Um $\frac{m}{n} = q$ zu finden, setzt man den Endstrich des ersten Stabes an den Divisor n auf dem zweiten Stabe, sucht den Divisor auf dem zweiten Stabe auf und findet ihm gegenüber auf dem ersten den Quotienten. Die Begründung ist die gleiche, wie bei der Multiplikation.

Herstellung eines Rechenschiebers. Zur Anfertigung eines Rechenschiebers gehört vor allen Dingen eine Grundtheilung, von welcher die Gebrauchstheilung mittelst des Stangenzirkels kopirt wird. Die Grundtheilung befindet sich auf einer Glasröhre und enthält die Theilstriche für die Logarithmen von 1 bis 2.5 in Stufen von 0.005, d. h. die Logarithmen von 1, 1.005, 1.010, 1.015 .... 2.490, 2.495, 2.500, im Ganzen 601 Striche. Die Logarithmen dieser

Zahlen sind 0.00000, 0.00217,0.00432, 0.00647, ... 0.39620, 0.39707, 0.39794. Man bestimmt nun die Länge, welche die Einheit des Logarithmus darstellen soll; dieselbe sei 80 bis 100 cm, was als bequeme Länge anzusehen ist. Bei den neueren Theilmaschinen pflegt ein Schraubengang gleich einem Millimeter zu sein; alsdann entspricht eine Umdrehung der Schraube einer Aenderung von 0.001 im Werth des Logarithmus. Da der Unterschied der Logarithmen von 1.000 und 1.005 0.00217 beträgt, so ergiebt sich, dass die ersten Theilstriche um 2.17 mm auseinander liegen; die letzten für 2.495 und 2.500 haben dagegen nur 0.87 mm Abstand.

Man spannt die Röhre auf die Platte der Theilmaschine (s. w. u. S. 26), regelt die Strichlänge auf etwa 1 cm und führt nun die in der nachstehenden Tabelle gegebene Theilung aus. Hat die Schraube zwischen 0.07 und 0.1 cm Gang, so kann man die Zahlen der Tabelle unmittelbar als Schraubenumdrehungen rechnen, anderenfalls müssen sie entsprechend vervielfältigt oder getheilt werden. (S. d. Tab. auf folg. Seite.)

Der Rechenschieber selbst besteht aus zwei etwas über 1 m langen geraden Stäben von Holz, 1.5 cm breit und 0.5 cm dick, die auf einer Seite mit glattem Zeichenpapier beleimt sind und durch zwei innen mit Leder oder Tuch bekleidete Hülsen von Blech so miteinander verbunden sind, dass sie sich der Länge nach aneinander verschieben lassen; jeder Stab trägt an einem Ende eine der Hülsen befestigt, durch die der andere gleitet, wie das die beistehende Figur zeigt.

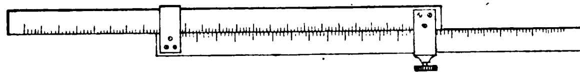


Fig. 9.

Man befestigt die Glasröhre mit der Grundtheilung auf zwei brückenförmigen Trägern und den zusammengeschobenen Rechenschieber, an welchem die Theilung gemacht werden soll, in seiner Verlängerung. Mittelst eines Stangenzirkels überträgt man in der weiter unten (S. 31) geschilderten Weise die Striche, indem man gleichzeitig auf beiden Stäben des Rechenschiebers die Theilung so herstellt, dass die Striche an der Berührungslinie der Stäbe zusammenstossen (Fig. 10).

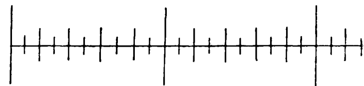


Fig. 10.

Die Theilung wird ausgeführt, indem man zunächst die Loga-

Tabelle für die Muttertheilung des Rechenschiebers.

0.00	51.15	96.91	138.30	176.09	210.85
2.17	53.08	98.64	139.88	177.54	212.19
4.32	55.00	100.37	141.45	178.98	213.52
6.47	56.90	102.09	143.01	180.41	214.84
8.60	58.81	103.80	144.57	181.84	216.17
10.72	60.70	105.51	146.13	183.27	217.48
12.84	62.58	107.21	147.68	184.69	218.80
14.94	64.46	108.90	149.22	186.11	220.11
17.03	66.33	110.59	150.76	187.52	221.41
19.12	68.19	111.27	152.29	188.93	222.72
21.19	70.04	113.94	153.81	190.33	224.01
23.25	71.88	115.61	155.34	191.73	225.31
25.31	73.72	117.27	156.81	193.12	226.60
27.35	75.55	118.93	158.36	194.51	227.89
29.38	77.37	120.57	159.87	195.90	229.17
31.41	79.18	122.22	161.37	197.28	230.45
33.42	80.99	123.85	162.86	198.66	231.72
35.43	82.79	125.48	164.35	200.03	233.00
37.43	84.58	127.10	165.84	201.40	234.26
39.41	86.36	128.72	167.32	202.76	235.53
41.39	88.14	130.33	168.79	204.12	236.79
43.36	89.91	131.94	170.26	05.48	238.05
45.32	91.67	133.54	171.73	06.83	239.30
47.27	93.42	135.13	173.19	08.17	240.55
49.22	95.17	136.72	174.64	09.52	241.80
243.04	273.00	301.03	327.36	352.18	375.66
44.28	274.16	302.11	328.38	353.15	376.58
45.51	275.31	303.20	329.40	354.11	377.49
46.74	276.46	304.28	330.41	355.07	378.40
47.97	277.61	305.35	331.43	356.03	379.31
49.20	278.75	306.43	332.44	356.98	380.21
50.42	279.89	307.50	333.45	357.93	381.12
51.64	281.03	308.56	334.45	358.89	382.02
52.85	282.17	309.63	335.46	359.84	382.92
54.06	283.30	310.69	336.46	360.78	383.82

55.27	284.43	311.75	337.46	361.73	384.71
56.48	285.56	312.81	338.46	362.67	385.61
57.68	286.68	313.87	339.45	363.61	386.50
58.88	287.80	314.92	340.44	364.55	387.39
60.07	288.92	315.97	341.43	365.49	388.28
61.26	290.03	317.02	342.42	366.42	389.17
62.45	291.15	318.06	343.41	367.36	390.05
63.64	292.26	319.11	344.39	368.29	390.94
64.82	293.36	320.15	345.37	369.22	391.82
66.00	294.47	321.18	346.35	370.14	392.70
67.17	295.57	322.22	347.33	371.07	393.58
68.34	296.67	323.25	348.30	371.99	394.45
69.51	297.76	324.28	349.28	372.91	393.33
70.68	298.85	325.31	350.25	373.83	396.20
71.84	299.94	326.34	351.22	374.75	397.07
					397.94

rithmen von 1.00 bis 2.00, also 201 Striche überträgt. Dann wird der Rechenschieber näher an die Muttertheilung gebracht und der Stangenzirkel so eingestellt, dass der Anfangspunkt der Theilung mit dem letzten Strich der übertragenen Theilung zusammenfällt; in dieser Stellung wird die ganze Muttertheilung von 1.0 bis 2.5 übertragen, indem die Fünfer und Zehner nicht mehr bei jedem zehnten und zwanzigsten, sondern bei jedem fünften und zehnten Strich gezogen werden. Denn die Unterschiede der Logarithmen von 2.0 bis 5.0 sind halb so gross, wie die der Logarithmen von 1.0 bis 2.5; man kann also dieselbe Theilung benutzen, wenn man jedem Intervall den doppelten Werth giebt. Auf diese Weise gelangt man zum Logarithmus von 5.0. Jetzt wird der Rechenschieber wieder näher gebracht und der Stangenzirkel so eingestellt, dass seine Spitze auf 1.25 steht, während die Feder mit dem letzten Strich zusammenfällt und die Theilung beendet, indem jeder fünfte Strich lang gezogen wird. Denn jetzt hat jeder Strich der Theilung die vierfache Bedeutung und zwischen 5.0 und 5.1 sind nur fünf Theilstriche vorhanden, ebenso wie zwischen 1.250 und 1.275.

Diese etwas umständliche Zusammensetzung der Theilung ist nöthig, um die Abstände einigermassen gleichförmig zu machen; wollte man dieselbe Stufenfolge von 0.005 Einheiten beibehalten, wie sie am Anfange benutzt war, so kämen die letzten Striche um

o.22 mm entfernt heraus, was weder unter diesen Umständen herstellbar, noch auch ablesbar wäre. Durch die zweimalige Verdoppelung des Intervalls steigt der Abstand auf 0.88 (genauer 0.87) mm, welches ein brauchbarer Werth ist.

Ist die Theilung durchgeführt, wobei sie zwischen 1.0 und 2.0 die Gestalt *a*, von dort bis 5.0 die Gestalt *b* und von dort bis zu Ende die Gestalt *c*, Fig. 11 hat, so wird sie beziffert und der Rechenschieber ist zum Gebrauch fertig. Er hält sich ziemlich lange brauchbar; ist er schmutzig geworden, so kann man ihn wiederholt durch Abreiben mit Radirgummi reinigen.

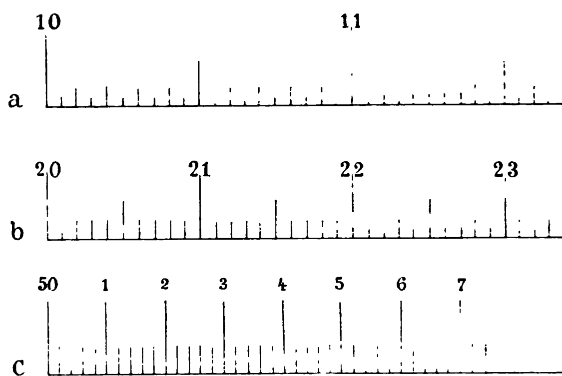


Fig. 11.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass es sehr bequem ist, wenn über den Zehnerpunkt hinaus eine neue Theilung, vielleicht bis 1.5 oder 2.0 beginnt. Man erspart sich dann häufige Umstellungen des Rechenschiebers. Die Stäbe müssen zu diesem Zwecke entsprechend länger gemacht werden.

Logarithmische Rechentafel. Eine sehr geschickte Anordnung nach dem Prinzip des Rechenschiebers ist die Rechentafel von J. Billeter in Zürich[1]). Man denke sich einen logarithmischen Rechenschieber in mehrere gleiche Stücke getheilt und diese in Gestalt eines horizontalen Gitters unter einander gelegt, so dass die Theile des oberen und die des unteren Stabes sich gleichzeitig bewegen. Man erlangt dadurch den Vortheil, dass die Länge des Apparates sich in demselben Verhältniss verkleinern lässt, während die entsprechende Verbreiterung keinen Nachtheil bringt.

Praktisch ist die Sache so ausgeführt, dass die dem oberen Stabe entsprechende Theilung auf einer Tafel hergestellt ist, während die des unteren Stabes auf die Unterseite einer mit Griffen versehenen Glasplatte geklebt ist. Die Glasplatte wird nach den S. 19

---

1) Vertreter für Deutschland L. Resch in Meerane, Sachsen.

gegebenen Regeln auf die Tafel gelegt. Um ohne Verstellung der Glasplatte sämmtliche Produkte des eingestellten Faktors ablesbar zu machen, ist statt der einfachen zerlegten logarithmischen Theilung eine vierfache angebracht, die man sich so entstanden denken kann, dass an die erste Theilung rechts um eine Zeile nach oben versetzt eine zweite, und unter beide je eine weitere Theilung gelegt worden ist. Dadurch kommt jeder Faktor viermal auf der Tafel vor und es giebt immer eine Stelle desselben, wo die aufgelegte Glasplatte die Tafel nirgend überragt, wo also alle Produkte gleichzeitig eingestellt sind.

Von den verschiedenen Formen des logarithmischen Rechenschiebers ist die eben erwähnte die praktischste, da sie bei sehr mässigen Grössenverhältnissen schon eine ganz erhebliche Genauigkeit erreichen lässt. Eine Tafel von 15 × 27 cm hat zwischen 1.0 und 1.1 fünfzig Theilstriche, ist also direkt in 0.002 getheilt und gestattet, wenn man Viertel schützt, auf ein halbes Promille genau zu rechnen. Der allgemeinen Einführung dieses Rechenhilfsmittels ist nur der hohe Preis hinderlich, welcher mit den Herstellungskosten des einfachen Apparates in gar keinem Verhältniss steht.

Andere Hilfsmittel. Ausser der Anwendung von Logarithmen in ihren verschiedenen Gestalten kommen für unsere Zwecke noch die „Rechentafeln“ in Betracht. Solche bestehen aus methodisch geordneten Produkten aller zwei- oder dreistelligen Zahlen. Neben den etwas unhandlichen zwei Bänden der Crelle'schen Rechentafeln, welche die Produkte aller dreistelligen Zahlen enthalten, ist als zwar viel handlicher, aber weniger vollständig die Rechentafel von H. Zimmermann[1]) zu nennen, welche die Produkte aller dreistelligen Zahlen mit den Faktoren 1 bis 100 bringt. Der Gebrauch dieses Hilfsmittels ist ebenfalls recht nützlich und für schwache Mathematiker bequemer zu erlernen als der der Logarithmen.

Endlich sind die Rechenmaschinen zu erwähnen, welche gleichfalls schnelle Arbeit ermöglichen. Ihr Vorzug tritt indessen hauptsächlich bei vielstelligen Rechnungen zu Tage; auch bieten sie beim Multipliziren vieler Zahlen mit demselben Faktor — ein unaufhörlich wiederkehrender Bestandtheil unserer Rechnungen — keine besonderen Erleichterungen und stehen darin den Logarithmen und den Rechentafeln nach.

---

1) Berlin 1889.

Zweites Kapitel.

Längenmessung.

Allgemeines. Sämmtliche Messinstrumente beruhen auf optischen Ablesungen und setzen somit Längentheilungen voraus. Unter Umständen, wie z. B. bei der Waage, können diese Theilungen auf kurze Strecken zusammenschrumpfen, indem der grösste Theil der Messung in die Abzählung der Gewichtsstücke verlegt wird; meist handelt es sich aber um längere Theilungen mit zahlreichen Strichen. Auch die Winkelablesungen an getheilten Kreisen ist in letzter Instanz nur eine Vergleichung von Strecken, nämlich den zu den Winkeln gehörigen Bogenlängen.

Daher ist die Herstellung, Prüfung und Ablesung von Theilungen eine immer wiederkehrende Arbeit in den messenden Wissenschaften, die man verstehen muss, wenn man quantitative Untersuchungen ausführen will.

Als Norm der Länge gilt in der Wissenschaft gegenwärtig allgemein das Meter, welches durch den Abstand zweier Marken auf einem in Paris aufbewahrten Platin-Iridiumstabe definirt ist; von diesem sind genau untersuchte Kopieen im Besitz der meisten Kulturstaaten. Vorhandene Massstäbe können durch Vermittelung der betreffenden Behörden (für Deutschland die Normal-Aichungs-Kommission in Berlin) auf das Normal-Meter bezogen werden.

Als Einheit der Länge wird vorwiegend das Centimeter, der hundertste Theil eines Meters, zu wissenschaftlichen Zwecken benutzt. Die Bezeichnung ist cm.

Die Theilmaschine. Die Längentheilmaschine besteht aus einer horizontal gelagerten Schraube, mittelst deren ein Schlitten längs einer parallelen Prismaführung bewegt werden kann und einer am Körper der Maschine befestigten Vorrichtung, um Marken zu machen. Beide Theile können auch ihren Platz tauschen, sodass das Lager stillliegt und das Reisserwerk bewegt wird. Sie gehört zu den unentbehrlichsten Ausrüstungsgegenständen eines physikochemischen Laboratoriums.

Jede Schraube hat „todten Gang", d. h. die mit der Schraube gemachte Einstellung ist verschieden, je nachdem die letzte Drehung der Schraube rechts oder links herum[1]) stattgefunden hat. Bei

[1]) Mit rechts herum bezeichne ich eine Drehung im Sinne des Uhrzeigers.

der Theilmaschine pflegt der todte Gang wegen der Grösse des Schlittens nicht unbeträchtlich zu sein, so dass man es sich zur ersten Regel bei ihrer Benutzung machen muss, immer in einem Sinne, rechts herum, einzustellen. Hat man einmal zufällig die beabsichtigte Einstellung überschritten, so geht man um mindestens eine halbe Drehung zurück und wiederholt die Einstellung in richtigem Sinne. Bei der Anschaffung einer Theilmaschine kaufe man eine solche, deren Schraubengang möglichst nahe ein Millimeter ist; man spart sich dadurch ausserordentlich viel Arbeit. Der Kopf der Schraube ist in 100 Theile getheilt und giebt demnach 0.01 mm in unmittelbarer Ablesung, 0.001 mm in leichter Schätzung.

Das Reisserwerk hat eine Einrichtung, um beliebig kürzere oder längere Striche zu machen. Bei der Ausführung von Theilungen genügen meist zwei Strichlängen, indem jeder fünfte Strich den anderen gegenüber ausgezeichnet wird. Die Zehner brauchen nicht besonders hervorgehoben zu werden, da sie ohnedies durch die Bezifferung kenntlich sind. Eine solche Theilung sieht demnach aus, wie in Fig. 12 dargestellt. Im Allgemeinen ist es zweckmässig, die Einerstriche ziemlich kurz zu machen.

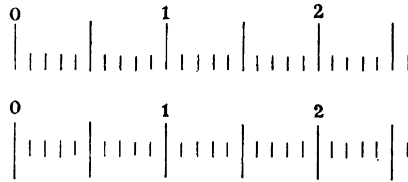
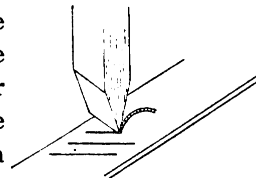


Fig. 12.

Für Theilungen in Messing, Elfenbein, Silber u. dgl. benutzt man einen stählernen Stichel, welcher eine schräge Schneide besitzt und mit der Spitze derselben voran bewegt wird (Fig. 13), wo die Art angedeutet ist, wie der Span ausgehoben wird. Je nach der Härte des Materials und der gewünschten Breite der Striche ist der durch Belastung regulirbare Druck zu wählen. Den Stichel nimmt man am besten glashart, damit er seine Schneide während der Arbeit möglichst wenig ändert. Stumpf gewordene Stichel werden mit Petroleum auf einem „Arkansas-Stein“ (in den Werkzeughandlungen käuflich) wieder angeschliffen.


Fig. 13.

Theilungen auf Glas. Für Theilungen auf Glas, die häufigsten aller vorkommenden, hat man die Wahl zwischen dem Diamant und der Flusssäure. Ersterer giebt feinere Striche, wenn man eine gute Einstellung gefunden hat und ist insbesondere anzuwenden, wenn es sich um die Herstellung von Mikrometertheilungen

handelt. Er hat aber den Nachtheil, dass er das Glas leicht spaltet und es in hohem Masse zerbrechlich macht. Deshalb soll man niemals Theilungen auf Glasröhren, welche Temperaturwechseln ausgesetzt sind, mit dem Diamanten ausführen.

Man benutzt einen gewöhnlichen Schreibediamanten, den man an Stelle des Stichels in das Reisserwerk der Theilmaschine spannt und muss einige Sorgfalt daran wenden, die richtige Stellung und Belastung des Diamants durch vorgängige Proben zu ermitteln.

Viel leichter sind Theilungen auf Glas mittelst Flusssäure auszuführen; auch wird das Glas an den mit Flusssäure geätzten Stellen nicht brüchig. Sie werden gleichfalls mittelst eines stählernen Stichels radirt, doch darf dieser nicht so hart sein, dass er das Glas schneidet; auch ist die Belastung gering zu nehmen.

Man beginnt damit, den zu theilenden Gegenstand zu erwärmen und mit geschmolzenem Wachs zu überziehen. Gelbes (nicht weisses, gebleichtes) Bienenwachs eignet sich gut dazu, ebenso Pflanzenwachs (Carnaubawachs) und Ozokerit. Man thut wohl, dem geschmolzenen Wachs etwas dunkle Oelfarbe (Malerfarben in Tuben, ich benutze Preussisch Blau) zuzusetzen, um die Dicke und Gleichförmigkeit der Wachsschicht beurtheilen zu können und trägt mittelst eines Pinsels oder an einen Draht gebundenen Wattebäuschchens das geschmolzene Wachs gleichförmig auf.

Ist es gelungen, eine gute Schicht ohne Lücken und Wulste herzustellen, was ein wenig Uebung erfordert, so befestigt man nach dem Erkalten den Gegenstand auf dem Schlitten der Theilmaschine, achtet sorgfältig darauf, dass er parallel der Schraube liegt und sich unter der Last des Stichels in keiner Weise bewegen kann und führt die gewünschte Theilung aus. Hat man einen Fehler gemacht, so ist es am besten, den Gegenstand abzunehmen, ihn geschickt durch eine Flamme zu ziehen, so dass das Wachs einen Augenblick geschmolzen ist und die Striche zusammenfliessen und die Theilung neu zu beginnen. Nach einiger Uebung kann man hierbei Wulste vermeiden; sind solche aber entstanden, so muss man das Ueberziehen ganz wiederholen.

Nach Ausführung der Theilung sind oft Ziffern und andere Bezeichnungen aufzubringen. Das geschieht am bequemsten mit einer reinen, spitzen und harten Schreibfeder, mittelst deren sich gut radiren lässt. Für feinere Züge dient eine in einem Halter gefasste starke Nähnadel. Man untersucht nach der Ausführung die Linien darauf, ob sie durch das Wachs gehen und am Grunde die glänzende Glasfläche erkennen lassen.

Das Aetzen in Glas. Um die Striche zu ätzen, befestigt man ein Wattebäuschchen an einem Draht und überpinselt mittelst desselben die Theilung mit konzentrirter Flusssäure, wie sie als rohe rauchende Flusssäure im Handel vorkommt[1]). Die Ueberpinselung wird, da es sich hier um tiefe Striche handelt, noch zweimal wiederholt, dann wäscht man die Flusssäure ab (man hüte sich, die Hände, insbesondere die Fingerspitzen, damit in Berührung zu bringen), trocknet das Rohr und entfernt den Wachsüberzug durch Erwärmen.

Konzentrirte Flusssäure ätzt Glas mit glänzendem Strich sehr glatt und scharf, während Flusssäuredämpfe matte Aetzung bewirken. Für die Zwecke des Laboratoriums ist die glatte Aetzung meist gut verwendbar, und das Verfahren mit flüssiger Säure empfiehlt sich dem mit den Dämpfen gegenüber durch die grosse Schnelligkeit der Ausführung und die Vermeidung der schädlichen Dämpfe. Ich wende es ausschliesslich an und habe mich überzeugt, dass man selbst Mikrometer von 0.01 oder 0.02 cm sauber und gut erhalten kann.

Zuweilen zeigen sich die Striche unterbrochen und nicht völlig ausgeätzt. Dies liegt entweder daran, dass die Radirnadel nicht genügend belastet war oder meist an falschem Auftrag der Säure. Man muss das Wattebäuschchen reichlich benetzen und beim Pinseln Bewegungen in der Richtung der Striche nicht versäumen. Uebrigens fliesst die Säure so bereitwillig auf den blossgelegten Linien des Glases, dass überall, wo der Pinsel hingelangt ist, auch Aetzung erfolgt.

Zeigt sich Neigung zum „Unterfressen", d. h. sind die Striche flach und an einzelnen Stellen stark verbreitert, so ist meist die Säure zu schwach. Zuweilen liegt es auch daran, dass der Wachsüberzug zu dünn war. Man kann die richtige Dicke des letzteren daran beurtheilen, dass die erkaltete Oberfläche matt sein muss und nicht durchsichtig und glasglänzend sein darf.

Um die Striche besser sichtbar zu machen, reibt man sie mit Farbe ein. Anwendbar sind mit etwas Sikkativ versetzte Malerfarben in Tuben, auch Druckerschwärze mit etwas Dammarlack. Zum Abreiben benutzt man Schreibpapier, da Fliesspapier oder Leinwand die Farbe aus den Strichen wieder herausholen.

Prüfung der Theilmaschine. Die Herstellung einer richtigen Schraube für die Theilmaschine ist zwar eine sehr schwierige

---

1) Preis M. 1 bis M. 1.20 pro Kilo.

Aufgabe, wenn die Fehler nicht über 0.01 mm steigen sollen; bis auf einige Hundertstel Millimeter genaue Schrauben liefert die heutige Technik dagegen ohne besondere Mühe. Um sich von der Beschaffenheit der Schraube zu überzeugen, befestigt man ein Mikroskop an dem Körper der Theilmaschine und befestigt auf dem Schlitten ein kleines Lineal, am besten von Stahl (damit es die gleiche Wärmeausdehnung besitzt wie die Maschine), auf welchem in geeignetem Abstande von 20 bis 100 Schraubenwindungen zwei zarte Linien oder Punkte oder sonstige Marken angebracht sind. Dieser Abstand wird mittelst der Schraube gemessen, indem man nach einander beide Marken mit dem Fadenkreuz des Mikroskopokulars zur Deckung bringt, wobei sorgsam auf Vermeidung des todten Ganges zu achten ist. Ist die erste Strecke am Ende der Schraube gemessen, so verschiebt man das Lineal ungefähr um den Abstand der Striche und stellt wieder auf beide ein; so fährt man fort, bis die ganze Schraube durchgemessen ist. Jede Einstellung wird mehrfach, z. B. fünf Mal wiederholt.

Hierbei ergiebt sich zunächst schon ein Urtheil über die Güte der Schraube, indem die eingestellten Längen bis auf 0.01 mm übereinstimmen werden, wenn die Schraube gut ist. Um eine Korrektionstabelle anzufertigen, addirt man sämmtliche gemessenen Längen, nimmt das arithmetische Mittel derselben und bildet die Differenzen der einzelnen Messungen gegen das Mittel; dies sind dann die Fehler d_1, d_2, d_3 ..... der einzelnen Strecken. Addirt man diese Fehler in der Gestalt d_1, $d_1 + d_2$, $d_1 + d_2 + d_3$, $d_1 + d_2 + d_3 + d_4$ u. s. w., so erhält man die Korrektionen für die einzelnen je um den Abstand der Striche entfernten Stellen der Schraube. Aus diesen Werthen wird schliesslich nach Anweisung der S. 14 die graphische Korrektionskurve entworfen, mittelst deren man die Korrektionen für die Zwischenwerthe interpolirt.

Ausser dieser einfachen Methode giebt es komplizirtere, welche eine weit eingehendere Kenntniss der Schraube vermitteln, als sie auf diesem Wege gewonnen wird. Für unsere Zwecke kommen sie schwerlich in Betracht, da die Theilmaschine selten über einige Hundertstel Millimeter hinaus in Anspruch genommen wird. Ganz kleine Strecken, welche genauer gemessen werden sollen, misst man nicht mittelst der langen Schraube der Theilmaschine, sondern mit kleineren Schrauben oder Mikrometern.

Die Konstante der Schraube oder die Ganghöhe wird bestimmt, indem man eine bekannte Länge, einen Normalmassstab, misst und die (korrigirte) Zahl der Umdrehungen in die Länge dividirt. Ist

die Ganghöhe sehr nahe gleich einem Millimeter, so kann man die Korrektionskurve nach Anweisung der S. 14 und 15 so konstruiren, dass sie die Ablesungen auf wahre Millimeter reduzirt.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass die Korrektionskurve nicht nur für jede mit der Theilmaschine gemachte Messung brauchbar ist, sondern auch benutzt werden kann, um richtige Theilungen mit einer fehlerhaften Schraube auszuführen. Zu dem Zwecke müssen die Korrektionen beim Einstellen mit umgekehrtem Zeichen berücksichtigt werden.

Andere Theilvorrichtungen. In vielen Fällen lässt sich die Theilmaschine durch einfachere und wohlfeilere Einrichtungen ersetzen. Falls es sich nur um die Ausführung von Millimetertheilungen handelt, genügt eine Muttertheilung auf einer Glasröhre, welche man mittelst eines Stangenzirkels überträgt.

Dieses sehr praktische von Bunsen angegebene Verfahren führe ich folgendergestalt aus. Die auf einer Röhre aus hartem Kaliglas von 1.5 bis 2 cm Durchmesser befindliche, auf der Theilmaschine hergestellte Muttertheilung wird auf zwei Brücken von starkem Messing (Spannweite 6—8 cm, Höhe 2 cm) am Ende eines Brettes befestigt, welches etwa die doppelte Länge der Muttertheilung hat; für letztere genügt meist eine Länge von 50 cm. Parallel der Verlängerung der Röhrenachse sind einige Linien auf dem Brett gezogen, welche die richtige Stellung des zu theilenden Objekts zu finden gestatten. Lineale und dergl. werden durch übergelegte Brücken und Schrauben, oder auch einfach mit Klebwachs befestigt, Röhren liegen in prismatisch ausgeschnittenen Trägern aus Kork,

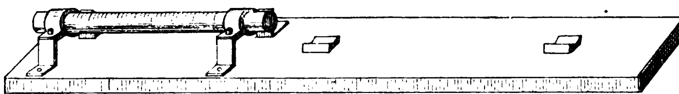


Fig. 14.

die durch einen Stift festgehalten werden und auch bei ihnen genügt meist eine Befestigung mit Klebwachs[1]) (Fig. 14).

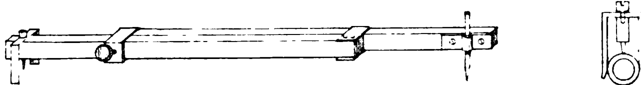


Fig. 15.

Die Theilung wird vermittelst eines Stangenzirkels (Fig. 15) über-

---

1) Ein sehr brauchbares Klebwachs kann man sich durch Zusammenschmelzen von Carnaubawachs mit etwas Vaselin herstellen.

tragen, der zum Zwecke bequemer Verlängerung aus zwei neben einander gleitenden Stäben besteht, deren Lage durch eine Druckschraube unveränderlich gemacht werden kann. Am hinteren Ende trägt er eine kurze Stahlspitze, welche in die vertieften Theilstriche gesetzt wird; damit die Spitze stets regelmässig über der Mitte der Röhre bleibt, befindet sich am Ende des Stangenzirkels noch eine gabelförmige Führung, welche in der in der Fig. 15 angedeuteten Weise sich über die Röhre legt. Das vordere Ende des Stangenzirkels ist für Radirungen in Wachs mit einer Nadel versehen, für Theilungen auf Papier kann man diese durch eine Reissfeder ersetzen. Theilungen in Metall sind mit dieser Vorrichtung nicht anders als durch Aetzung (Salpetersäure auf Wachsgrund) herzustellen, da die Erzeugung von Strichen mittelst des Stichels zu grosse Kraft erfordert.

Man muss sich einigermassen üben, die Theilungen auszuführen, indem die linke Hand das Einfallen der Spitze in die Vertiefungen der einzelnen Striche regelt und sichert, während die rechte ohne Zwang und Druck die Theilstriche ziehen. Vorrichtungen zum Einhalten der langen und kurzen Linien habe ich entbehrlich gefunden. Auf Glasröhren benutzt man nach dem Augenmass die höchste Linie als Leitlinie und macht die Einerstriche ziemlich kurz. Bei der Herstellung von Papierskalen kann man durch parallel der langen Kante gezogene Bleistiftlinien die Strichlängen vormerken.

Willkürliche Einheit. Mittelst der vorbeschriebenen Einrichtung lassen sich nur Millimeter oder Vielfache desselben übertragen. Liegt die Aufgabe vor, eine gegebene Strecke in eine bestimmte Anzahl Theile zu theilen oder überhaupt Theilstriche von anderer Entfernung als ganze Millimeter zu ziehen, so müssen andere Hilfsmittel dienen.

Bunsen hat zu diesem Zweck ein System von auf Glas geätzten Linien angegeben, welche von einem Punkt auslaufen und eine Gerade in gleichen Abständen schneiden, Fig. 16. Wird ein Lineal parallel dieser Geraden über die Striche gelegt, so hat man eine Eintheilung in entsprechend verkleinertem Massstabe. Indessen hat diese Einrichtung den Nachtheil, dass die verschiedenen Linien von dem Lineal unter verschiedenen Winkeln geschnitten werden, wodurch das Einsetzen



Fig. 16.

der Spitze des Stangenzirkels in verschiedener Weise erfolgt und die Uebertragung ungenau wird. Rationeller ist es daher, statt dessen eine Platte zu benutzen, auf welcher parallele Linien von gleichem Abstand (z. B. 0.5 mm) geätzt sind; legt man in irgend einer Richtung das Lineal über die Platte, so erhält man eine entsprechend vergrösserte Theilung und der Stangenzirkel fällt bei jedem Strich unter gleichem Winkel ein. Am zweckmässigsten legt man, wie in der Fig. 17 angedeutet ist, das Liniensystem schräg auf eine längliche Spiegelglasplatte, so dass die kurze Diagonale senkrecht auf der Richtung der Linien steht. Ich pflege die eine Seite mit Linien von 0.5 mm, die andere mit Linien von 1 mm Entfernung auszustatten; da bei Theilungen unter 0.5 mm die Fehler der Uebertragung mit dem Stangenzirkel schon recht bemerkbar werden, so ist man damit für alle Fälle gesichert.

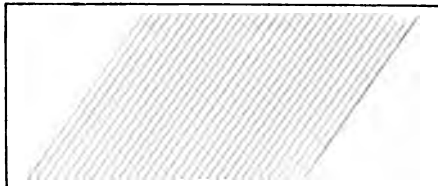


Fig. 17.

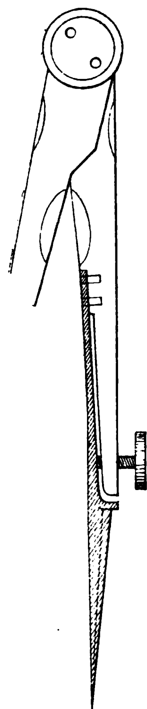
Die Platte wird unter ein eisernes, mit Leder unterlegtes Lineal gelegt, welches nach der Einstellung in der gewünschten Lage durch Schrauben angezogen wird und so die Lage der Platte sichert. In der Verlängerung der Kante des Lineals liegt das zu theilende Objekt; zur Uebertragung dient der beschriebene Stangenzirkel nach Entfernung der Gabel. Man lässt die etwas schräg gehaltene Spitze in den spitzen Winkel zwischen den geätzten Linien und dem Lineal fallen.

Längenmessung. Zur Längenbestimmung dienen Massstäbe, welche je nach Bedarf in Centimeter und Millimeter getheilt sind. Im Laboratorium bewähren sich für rohere Messungen am besten solche aus Holz, welche zu sehr billigen Preisen von ganz anerkennenswerther Genauigkeit im Handel vorkommen; man sucht sich aus einem kleinen Vorrath die besten aus.

Für etwas feinere Messungen (auf 0.1 mm) dienen im Laboratorium zweckmässig Millimetertheilungen auf Glas, die man in der Form benutzt, dass man die getheilte Seite an das zu messende Objekt legt. Dabei muss man sich daran gewöhnen, die Zehntel der Theilung mit einiger Sicherheit zu schätzen.

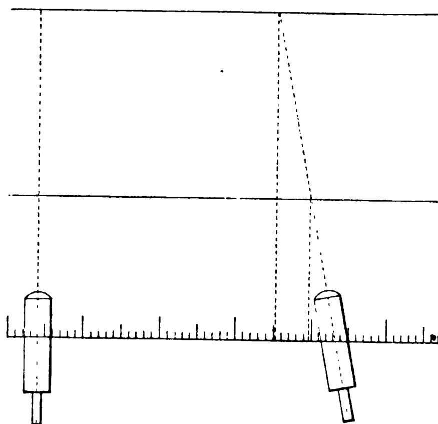
In vielen Fällen, z. B. bei der Messung des Durchmessers von Cylindern, kann man die Berührung der Theilung mit den Ablesepunkten nicht ermöglichen. Dann ist man gezwungen, diese zu übertragen.

Die einfachste Uebertragung ist die mechanische mittelst des Zirkels. Für kleine Strecken dienen Schenkelzirkel, für grössere Stangenzirkel. Erstere sind gewöhnlich nicht mit Mikrometerbewegung versehen, obwohl eine solche in allen Fällen die Arbeit erleichtert und somit genauer macht. Fig. 18 zeigt, wie der eine Schenkel durch eine Druckschraube, der eine starke Feder entgegenwirkt, fein beweglich gemacht werden kann. An besseren Stangenzirkeln pflegt die eine Spitze ohnedies Feinbewegung zu besitzen.


Fig. 18.

Die zu messende Strecke wird in den Zirkel genommen und damit auf den Massstab übertragen. Für solche Zwecke ist eine in Milchglas geätzte Theilung besonders bequem, da sie sehr gut abzulesen ist und durch die Zirkelspitze nicht verkratzt wird, wie Holz oder Metall.

Für Cylinder benutzt man Zirkel mit gekrümmten oder einwärts gerichteten Spitzen, Taster oder Greifzirkel genannt. Vielfach geschieht die Uebertragung auf optischem Wege, indem man an dem Massstab ein Mikroskop oder ein Fernrohr verschiebbar macht und die Stellung desselben an dem Massstabe abliest, wenn der eine und der andere Punkt am Fadenkreuze erscheint. Hierbei ist aber vorausgesetzt, dass die Verschiebung des optischen Instrumentes so stattgefunden hat, dass dieses genau sich selbst parallel geblieben ist. Da diese Voraussetzung nie streng erfüllt ist, so entsteht dadurch ein Fehler, welcher proportional der Entfernung des Massstabes von dem zu messenden Objekt zunimmt, wie unmittelbar aus der Anschauung der Fig. 19 hervorgeht. Man nennt diesen Fehler Parallaxe.


Fig. 19.

Um diesen Fehler zu vermeiden, giebt es mehrere Mittel. Ein sehr häufig anwendbares ist, den Massstab so nahe als möglich neben dem zu messenden Objekt anzubringen und das Ableseinstrument so anzuordnen, dass man es

durch eine Drehung um eine dem Massstab parallele Achse nach einander auf das Objekt und den Massstabeinstellen kann. Es ist, wenn man die Drehachse thunlichst lang nimmt, nicht schwer, sie innerhalb viel engerer Grenzen unveränderlich zu halten, als eine Parallelführung; insbesondere sind Achsen, die sich um kegelförmige Spitzen drehen, schon bei mässiger Sorgfalt in der Herstellung gut zu brauchen. Andererseits handelt es sich stets um sehr geringe Winkeldrehungen, wodurch etwaige Fehler im Parallelismus von Massstab und Drehachse nur in geringem Mass schädlich wirken.

Theoretisch noch vollkommener ist das von Abbe angewendete Prinzip, den Massstab in der Verlängerung des zu messenden Objekts zu bewegen und ihn mittelst eines fest aufgestellten Mikroskops abzulesen, wenn er einmal den einen Punkt des zu messenden Objekts, sodann den anderen, resp. eine plane Unterlage oder einen Anschlag, an die es sich gelehnt hat, berührt. Die Parallaxe fällt vollkommen weg und der nachbleibende Fehler kann wesentlich von mangelhafter Führung des Massstabes herrühren. Dieser Fehler ergiebt die Länge mit dem Cosinus des Winkels zwischen der Soll-Lage und der thatsächlichen multiplizirt und erreicht bei der groben Abweichung von einem Grad 0.99985 anstatt 1.00000, also —0.015 % der gemessenen Länge, ist also von geringem Belang.

Aus dem Gesagten ergiebt sich, dass das gebräuchlichste Verfahren mit dem Kathetometer das unzweckmässigste von allen ist; dieses sehr verbreitete Instrument soll nie in der Form benutzt werden, dass die gemessenen Längen an der Skala des Kathetometers abgelesen werden. Denn zu den angegebenen parallaktischen Fehlern in Folge unvollkommener Parallelführung kommen noch bei der besonders häufig nothwendigen Ablesung von Längen durch Glasplatten oder Wasserschichten hindurch die von der Lichtbrechung herrührenden Ablenkungen, welche unkontrollirbare Fehler hervorrufen, die sich nach ganzen Millimetern beziffern können. Auch diese fallen fort, wenn man den Massstab möglichst nahe am zu messenden Objekt anbringt und durch Drehung anvisirt. Dazu mag man ein vorhandenes Kathetometer benutzen, doch lässt sich das gleiche durch eine einfache Vorrichtung (Fig. 20) erreichen, die aus einer zwischen Spitzen drehbaren Stange mit daran gleitendem Fernrohr *F* mit Feinbewegung *M* besteht; die Vertikalstellung der Drehachse erfolgt durch die Stellschrauben des Dreifusses.

In manchen Fällen lässt sich das optische Visiren durch

mechanische Hilfsmittel erleichtern. So kann man den Durchmesser eines Cylinders messen, wenn man ihn mit horizontalliegender Achse aufstellt und über ihn einen feinen Faden (Kokon oder sehr dünnen weichen Draht) hängt, der an beiden Enden belastet ist. Um die herabhängenden Fäden als parallel ansehen zu dürfen, muss die Belastung symmetrische Gestalt, am einfachsten die eines Rotationskörpers mit senkrechter Achse haben, da bei excentrischer Lage des Aufhängepunktes der Faden nicht lothrecht ist. Die Entfernung beider Fäden lässt sich leicht von einem dahinter gehaltenen Massstab ablesen; man beachte, dass es sich um die Entfernung der inneren Ränder der Fäden, nicht um die ihrer Mittellinien handelt.

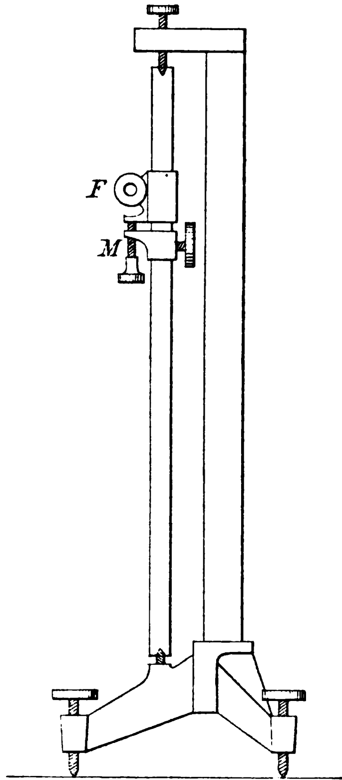


Fig. 20.

In gleicher Weise lassen sich häufig Punkte an komplizirteren Gebilden durch ein herabhängendes Loth der Messung in Bezug auf horizontale Entfernungen zugänglich machen.

Genauere Messungen führt man auf der Theilmaschine mittelst eines Ablesemikroskops aus, indem man je nach der Bequemlichkeit entweder das Mikroskop beweglich und den Gegenstand fest macht oder umgekehrt. Die Regel wegen des todten Ganges ist bei der Messung sorgfältig zu beachten.

Geringe Strecken, wie Draht- und Blechstärken, Glasdicken u. s. w. lassen sich auf einige Hundertstel Millimeter genau auch mittelst der im Handel vorkommenden Schraubenmikrometer (Fig. 21) messen, die unmittelbar in Zehntel oder Zwanzigstel Millimeter getheilt sind und die Hundertstel schätzen lassen. Vor der Anwendung überzeugt man sich, ob der Nullpunkt richtig liegt und berichtigt ihn nöthigenfalls durch Bewegung der kurzen Gegenschraube.



Fig. 21.

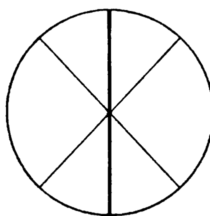
Die Ablesung. Die vollkommenste Ablesung, falls man die zu messenden Grössen nicht in unmittelbare Berührung bringen kann,

wird erreicht, wenn man ein reelles Bild des zu messenden Punktes mit der Skala oder Marke zusammenfallen lässt, also mittelst des Fernrohres oder des zusammengesetzten Mikroskopes. Man hat nur darauf zu achten, dass das Bild thatsächlich in die Ebene des Fadenkreuzes oder des Okularmikrometers fällt. Das Verfahren hierbei ist folgendes.

Man bewegt zunächst die vordere Okularlinse in Bezug auf das Fadenkreuz so lange, bis man dies ohne Anstrengung des Auges scharf sieht. Dann wird das zu beobachtende Bild durch Verschiebung des ganzen Okularauszuges (resp. des Mikroskopkörpers) scharf eingestellt. Man bewegt alsdann das Auge vor dem Okular hin und her und beobachtet, ob sich das Bild gegen das Fadenkreuz verschiebt. Ist dies der Fall, so ist die zweite Einstellung zu ändern, bis dies verschwunden ist und wenn dann das Bild weniger scharf geworden sein sollte, so wird es schliesslich durch Bewegung der vorderen Okularlinse allein gut eingestellt.

In der Ebene des reellen Bildes befindet sich ein Fadenkreuz oder eine Theilung. Ersterer gewährt die Möglichkeit genauerer Einstellung, letzteres die einer Messung kleiner Verschiebungen. Man kann den zweiten Vortheil auch erreichen, wenn man das Fadenkreuz durch eine Schraube mit getheiltem Kopf mikrometrisch verschiebbar macht und erhält so den vollkommensten Apparat. Doch sind solche Schraubenmikrometer ziemlich kostspielig und setzen eine feste Aufstellung des optischen Apparates voraus, damit dieser durch die beim Schrauben nothwendigen Berührungen nicht verschoben wird.

Soll das Fadenkreuz auf eine Linie scharf eingestellt werden, so wendet man es liegend an und beobachtet, ob die Spitzen der entstehenden Dreiecke von 45^0 gleiche Höhe haben, Fig. 22. Soll dagegen eine Theilung abgelesen werden, so wird einer der Fäden den Strichen der Theilung parallel gestellt und es werden die Zehntel geschätzt, Fig. 23.


Fig. 22.

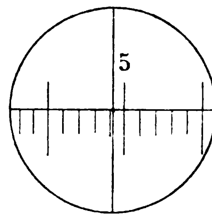
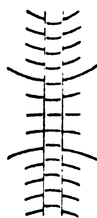


Fig. 23.

Ablesungen mit der Lupe sind nur dann von Parallaxe frei, wenn Skala und Marke in derselben Ebene liegen. Ist dies nicht der Fall, wie z. B. bei dem Quecksilberfaden eines Thermometers, so muss man besondere Massnahmen anwenden. Das einfachste Mittel ist die Benutzung des Mangels an Aplanatismus bei


Fig. 24.

gewöhnlichen Lupen, insbesondere wenn man das Auge etwas entfernt. Eine Skala mit geraden Strichen hat dann das in Fig. 24 übertrieben gezeichnete Aussehen und man bewegt die Lupe, bis der abzulesende Strich geradlinig erscheint. Wesentlich ist dabei, dass durch eine kleine und ziemlich weit von der Lupe angebrachte Okularblende die Stellung des Auges zur Lupe hinreichend bestimmt gemacht wird.

Etwas bequemer ist es, mit der Lupe einen Zeiger oder einen Ausschnitt zu verbinden und diesen auf den abzulesenden Punkt einzustellen. Der Zeiger darf natürlich nicht über die Mitte des Gesichtsfeldes gehen, wo er die Ablesung stören würde. Eine Beschränkung des Gesichtsfeldes durch einen Ausschnitt ist gleichfalls praktisch, wenn man ihn so klein macht, dass man die Stellung des abzulesenden Punktes in der Mitte ohne Schwierigkeit nach dem Augenmass finden kann. Soll das Gesichtsfeld nicht beschränkt werden, so dient eine durchsichtige Glasplatte mit einer Kreislinie oder zwei Parallellinien, in Bezug auf welche der abzulesende Punkt eingestellt wird, für den gleichen Zweck. Dass die Linien nicht gleichzeitig mit dem Punkt scharf erscheinen, ist kein Nachtheil, sondern eher ein Vorzug.

Feine Ablesung. Nonius und Mikroskop. Stellt sich die Marke (Zeiger, Okularfaden etc.) auf einer getheilten Skala irgendwie ein, so fällt sie im Allgemeinen nicht mit einem Theilstrich zusammen. Man kann das Auge leicht so weit üben, dass man die Zehntel des Abstandes der Theilstriche schätzt, und demgemäss bei der Ablesung eine Stelle mehr erhält, als der unmittelbaren Theilung entspricht.

Liegt das Bedürfniss einer schärferen Ablesung vor, so kann man zunächst den Nonius anwenden. Will man mit einem solchen den n—*ten* Theil des Abstandes messen, so theilt man die Strecke von $n \pm 1$ Theilstrichen in n Theile und benutzt die so erhaltene kleine Theilung an Stelle des Index, indem man im Falle $n - 1$ den Nullpunkt an den Anfang, im Falle $n + 1$ an den Endpunkt setzt. Man sucht nun längs der Noniustheilung den Strich auf, welcher mit einem Strich der Haupttheilung in einer Geraden liegt; es sei dies der m-*te* Strich auf der Noniustheilung. Dann liegt der Nullstrich des Nonius um $\frac{m}{n}$ Einheiten hinter dem nächstvorherge-

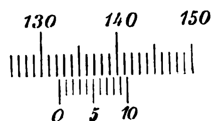


Fig. 25.

gangenen Strich. Auf der vorstehenden Zeichnung Fig. 25 ist $n = 10$; der Nonius ist nach $n - 1$ getheilt. Der Strich 3 des Nonius fällt mit seinem Gegenüber zusammen, der Nullstrich liegt zwischen 132 und 133 der Skala, folglich ist die Ablesung 132.3.

Fig. 26 zeigt in vergrössertem Massstabe eine andere Noniustheilung, welche häufig benutzt wird, um in $^1/_2$ Grad getheilte Kreise auf eine Minute ablesen zu lassen. Es sind dabei 29 Theilstriche in 30 Theile getheilt, so dass die halben Grade in 30, die ganzen also in 60 Theile oder in einzelne Minuten getheilt sind. Die doppelte Bezifferung bezieht sich darauf, ob der Nullpunkt hinter einem ganzen, oder einem halben Gradstrich steht. Im ersten Falle benutzt man die obere Reihe, im zweiten Falle muss man zur Zahl des letzten ganzen Gradstriches $^1/_2{}^0$ oder 30' plus der Noniusablesung fügen, welche Addition in der unteren Bezifferung ausgeführt ist. In der Figur steht der Nonius also auf 212^0 45'. Die überschüssigen Striche vor dem Nullstrich und hinter dem Endstrich 30 des Nonius dienen dazu, die Beobachtung von Coïncidenzen in der Nähe dieser Punkte zu erleichtern.

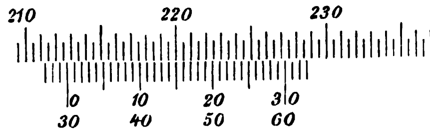


Fig. 26.

Nonien werden meist für $n = 10$, 20, 30 oder 50 ausgeführt; über $n = 50$ hinauszugehen, ist im Allgemeinen nicht praktisch; man stellt dann lieber eine engere Theilung und dementsprechend einen kürzeren Nonius her.

Neben dem Nonius giebt es noch einige andere Mittel der feineren Theilung gegebener Abstände. Das ausgiebigste von allen ist das Mikroskop-Mikrometer, welches aus einem Mikroskop besteht, welches mittelst einer Schraube und eines Schlittens um messbare Stücke bewegt werden kann. Hat wie gewöhnlich die Schraube 20 Gänge auf 1 cm und ist der Kopf der Schraube in 50 Theile getheilt, so entspricht jedem dieser Theile eine Bewegung um 0.001 cm, und es lassen sich noch 0.0001 cm bequem schätzen. Voraussetzung ist dabei allerdings, dass die Schraube so weit richtig ist.

Für die Behandlung dieses Mikrometers gelten dieselben Regeln, wie für die der Theilmaschine. Messungen letzter Genauigkeit setzen ein sehr eingehendes Studium der Schraube voraus; über das Verfahren bei solchem sind die Lehrbücher der praktischen Astronomie (z. B. F. Brünnow, Lehrb. der sphär. Astron.) nachzusehen.

In vielen Fällen lässt sich ferner die Ablesung mit einen Mikroskop machen, welches im Okular eine Theilung trägt, von der eine

bestimmte Anzahl Striche auf die Einheit der betrachteten Theilung fallen. Ist diese Anzahl beispielsweise 10, so kann man, indem man noch Zehntel schätzt, auf $\frac{1}{100}$ des Abstandes der Haupttheilung ablesen. Für derartige Anwendungen ist namentlich ein Mikroskop von langem Fokus nützlich, welches auf 1 mm des Objektes genau 10, 20 oder 50 Striche im Okular besitzt. Richtet man das Mikroskop so ein, dass der Tubus verlängert resp. verkürzt werden kann, so kann man für beliebige Theilungen (z. B. an Thermometern) ein solches einfaches Verhältniss herstellen.

Flächenmessungen. Bestimmungen von Flächengrössen werden nur selten erforderlich sein. Wo eine Berechnung nach der geometrischen Gestalt nicht ausführbar ist, bedient man sich in der Technik der Planimeter, die aus einem mehrfach gegliederten Hebelsystem bestehen, welches einerseits um eine feste Achse drehbar ist, andererseits eine Zählrolle und einen Fahrstift trägt. Beim Umfahren der zu messenden Fläche mit dem Stift bewegt sich die Rolle um einen Betrag vorwärts, welcher dem Flächeninhalt proportional ist, und an der Theilung der Rolle abgelesen wird.

Ein einfaches, wenn auch nicht eben genaues Mittel ist, die fragliche Figur auf starkes, gleichförmiges Papier zu zeichnen, auszuschneiden und zu wägen. Durch Wägen eines rechteckigen Stückes von dem gleichen Papier, dessen Seiten man gemessen hat, findet man den Faktor, durch welchen man das Gewicht in Quadratcentimeter übersetzen kann.

Genauere Ergebnisse erhält man, wenn die Figur in parallele Streifen von gleicher Breite zerlegt denkt und die Länge der Seiten dieser Streifen misst, oder einfach abzählt, wenn die Figur auf Koordinatenpapier gezeichnet ist, was meist der Fall sein wird. Nennt man a_0 die erste Seitenlänge und a_n die letzte, so ist der Inhalt, wenn man alle Seiten als Trapeze ansieht, und die Streifenbreite b nennt, gleich $b\left(\frac{a_0}{2} + a_1 + a_2 \ldots\ldots + a_{n-1} + \frac{a_n}{2}\right)$. Die Formel ist um so genauer, je kleiner b genommen wird.

Volummessungen werden praktisch so gut wie niemals durch Messungen linearer Grössen geometrisch ausgeführt, sondern in der Mehrzahl der Fälle auf Wägungen reduzirt, indem man das Volum von 1 g Wasser gleich 1 ccm setzt. Es ist daher über diese das achte Kapitel nachzulesen.

Drittes Kapitel.

Wägung.

Die Waage. Die Waage gehört zu den genauesten und gleichzeitig förderlichsten Hilfsmitteln der Messung. Es ist leicht, Gewichte von 100 bis 1000 g auf 0.001 g, d. h. auf 0.00001 bis 0.000001 ihres Betrages mit Sicherheit zu bestimmen, während z. B. die Bestimmung einer Länge bis 100 cm auf denselben Bruchtheil, 0.001 bis 0.0001 cm bereits ganz erhebliche Hilfsmittel voraussetzt, insbesondere wenn es sich nicht um den Vergleich zweier sehr nahe gleicher Längen, sondern um die Messung einer beliebigen Strecke handelt.

Daher ist es zweckmässig, Messungen, welche eine höhere Genauigkeit erfordern, wo möglich auf eine Wägung zurückzuführen. Es gelingt dies vermittelst einer Anzahl wichtiger allgemeiner Gesetze, nach welchen zwischen den durch die Waage gemessenen Schwerkräften und anderen Grössen Proportionalität besteht.

Die Waage ist ein zweiarmiger Hebel, und dient unmittelbar zur Messung von Kräften, die an einem der beiden Hebelarme wirken, mittelst paralleler Kräfte an dem anderen Arme. Diese Kräfte gehen zunächst von der Schwere aus, und man erlangt bemessene Werthe derselben durch die Anwendung der Gewichtsstücke. Die wesentlichste Anwendung der Waage beruht nun darauf, dass diesen Kräften, oder den Gewichten der materiellen Objekte zunächst deren Massen, sodann bei gleichen Stoffen ihre Volumen und ihr chemischer Energieinhalt in aller Strenge proportional ist. Demnach ist die Waage das Hilfsmittel für die Bestimmung aller dieser Grössen.

Neben diesem Gebiet der Anwendungen der Waage giebt es noch ein anderes, in welchem neben der Schwere andere Kräfte, wie elektrostatische, elektrodynamische, magnetische u. s. w. zur Messung gelangen. Doch ist dieses Gebiet viel beschränkter, als das vorgenannte.

Für genauere Messungen kommen fast nur die Waagen in Betracht, wie sie zu Zwecken der chemischen Analyse für 100 bis 200 g Belastung hergestellt werden. Die früher in Folge eines missverständlichen Vorurtheils vorwiegend gebauten Waagen mit langem Balken sind gegenwärtig allgemein durch kurzarmige ersetzt; durch Anwendung eines kurzen Balkens und genügend langen

Zeigers erlangt man in der That erhebliche Vortheile gegenüber den langarmigen, die wesentlich in der kleineren Schwingungsdauer und dem leichteren Gewicht des Balkens bei gleicher Empfindlichkeit bestehen.

Der Waagebalken wird aus Messing, gelegentlich wohl auch behufs Gewichtsverminderung aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung hergestellt. Er ist mit drei Schneiden versehen, welche die Drehachsen des Hebels und der Angriffspunkte der Kräfte sind, und vom Mechaniker parallel und in einer Ebene angeordnet sein müssen.

Als Material für die Schneiden ist früher ausschliesslich Stahl angewendet worden. Gegenwärtig werden Schneiden von Achat oder Feuerstein hergestellt. Ich habe seit etwa acht Jahren Erfahrungen über solche gesammelt und kann sie dringend empfehlen, da sie durch etwaige Säure- und Chlordämpfe nicht leiden, und sich in hohem Masse unverändert erhalten. Bei Neuanschaffungen ist daher hierauf zu achten.

Eine brauchbare Waage muss vor allen Dingen ihre Mittellage nicht ändern, wenn sie mehrmals nach einander arretirt und freigelassen wird, und wenn man die Schalen mit Gewichten belastet, und diese wieder entfernt. Unmittelbar nach dem Auspacken und Aufstellen wird man diese Bedingungen meist nicht erfüllt finden; man lasse vor der Prüfung die Waage einige Tage an ihrem Orte stehen, damit gleichförmige Verhältnisse an ihr stattfinden.

Die Mittellage wird vermittelst eines Fähnchens regulirt, welches sich oben am Zeiger zu befinden pflegt. Vorher hat man das Gehäuse mittelst der Stellschrauben nach Ausweis des beigegebenen Senkels (oder wenn ein solches fehlt, einer auf die Grundplatte gelegten Dosenlibelle) horizontal gerichtet. Man löst die Arretirung, lässt die Waage schwingen und beobachtet drei halbe Schwingungen, die zehn Striche auf beiden Seiten der Mittellage nicht überschreiten sollen. Das Mittel von 1 und 3 wird mit 2 zu einem Mittelwerth verbunden, woraus sich die Mittellage des Zeigers ergiebt. Die Ablesung des Zeigers wird sehr durch Anbringung einer grossen Linse in passender Entfernung und Höhe vor der Skala erleichtert, so dass man bei gewöhnlicher Stellung des Kopfes vor der Waage das vergrösserte virtuelle Bild des Zeigers und der Skala vor sich hat (Landolt). Mikroskopische Ablesung des Zeigers ist gleichfalls gelegentlich angewendet worden, wobei die Ausschläge und die Schwingungsdauer der Waage ganz erheblich verkleinert werden können, doch sind solche Waagen noch wenig verbreitet.

Eine wichtige Eigenschaft der Waage tritt bei der Beobachtung einer Reihe von freien Schwingungen zu Tage: die Ausschläge müssen nur langsam abnehmen. Alle diese Beobachtungen sind natürlich bei geschlossenem Waagekasten auszuführen.

Die Gleicharmigkeit der Waage ist keine wesentliche Bedingung, wenn man sich gewöhnt, alle Wägungen, bei denen es auf absolutes Gewicht ankommt, durch Substitution auszuführen. Sonst bedarf man der Kenntniss des Verhältnisses beider Armlängen nur bei der Korrektur des Gewichtssatzes (s. w. u.).

Die Wägung. Jede Wägung besteht aus zwei Beobachtungen. In den meisten Fällen hat man ein Gefäss zu wägen, aus welchem etwas entfernt, oder in welches etwas gebracht wird, und die Grösse, auf die es ankommt, ist der Unterschied beider Wägungen. Kann man diese beiden Wägungen unmittelbar hinter einander ausführen, so braucht man sich nicht um die Nullage der unbelasteten Waage zu kümmern. Ist dies nicht der Fall, so ist diese vor oder nach jeder einzelnen Wägung zu ermitteln und die Messung setzt sich aus vier Einzelbestimmungen zusammen.

Um mit dem geringsten Aufwande von Rechnung zu wägen, bestimmt man nicht Mittellagen des Zeigers, sondern Ausschläge. Man rechnet die rechts vom Mittelstrich der Skala liegenden Theile positiv, und die links liegenden negativ, damit die Zahlen von links nach rechts wie gebräuchlich zunehmen. Die Zehntel werden geschätzt, das Dezimalkomma braucht nicht hingeschrieben zu werden. Die Ablesung entspricht also den in der Fig. 27 angedeuteten Werthen der Skala. Der Ausschlag ergiebt sich aus drei Beobachtungen, wenn man das Mittel der ersten und dritten zu der zweiten unter Rücksicht auf das Zeichen addirt. Haben wir also die Umkehrpunkte 52, —43, 51 beobachtet, so ist der Ausschlag $\frac{52 + 51}{2} = 51.5$ minus 43 gleich 8.5. Es ist nicht nöthig, den Ausschlag der unbelasteten Waage auf Null zu bringen; es genügt, wenn er kleiner als $\pm$ 20 ist.



Fig. 27.

Bei einer Wägung bringt man den Gegenstand auf die linke Schale und auf die rechte die Gewichtsstücke in der Reihe, wie sie aufeinander folgen; von den Bruchtheilen des Gramms die Deci- und Centigramme. Die Fabrikanten pflegen die Gewichtssätze noch mit Milligrammgewichten auszustatten. Diese sind ganz überflüssig und können im Interesse einer Preisermässigung ohne Weiteres

fortbleiben. Bei jedem Auf- oder Ablegen von Gewichten muss die Waage arretirt werden.

Hat man die Ausgleichung mit Gewichtsstücken soweit gebracht, dass ein weiteres Centigramm Uebergewicht giebt, so schliesst man den Waagekasten und sucht mit dem Centigrammreiter zwei nebeneinander liegende Zehntel der Waagebalkentheilung auf, an welchen der Reiter den Zeiger einmal nach rechts, einmal nach links ausschlagen lässt. Jedesmal werden die Schwingungen beobachtet, und aus ihnen die Ausschläge berechnet. Je nachdem man nöthig hat, die Nullage der unbelasteten Waage zu berücksichtigen oder nicht, wird man zwischen den beobachteten Ausschlägen und den der unbelasteten Waage, oder zwischen diesen und dem Nullpunkte die Zehntel Milligramme interpoliren, während die ganzen Milligramme an der Zehnertheilung des Waagebalkens abgelesen werden, auf welcher der Reiter sitzt.

Ist a der Ausschlag bei der kleineren, b derselbe bei der um 1 mg grösseren Belastung, und c der Ausschlag der unbelasteten Waage, so sind der ersteren Belastung $\frac{a-c}{a-b}$ mg hinzuzufügen, um das wahre Gewicht zu haben.

Es sei beispielsweise beobachtet:

	Umkehrpunkte	daher Ausschlag
Waage unbelastet	$-12, +8, -11$	$c = -3.5$
Belastet mit 23.522 g	$+13, -3, +11$	$a = +9.0$
„ „ 23.523 „	$-42, -30, -39$	$b = -10.5$

Die Milligrammbruchtheile betragen somit $\frac{9.0+3.5}{9.0+10.5} = 0.64$ und das Gewicht ist 23.52264[1]).

Genaue Wägungen in dieser Weise sollen nur dort gemacht werden, wohin sie gehören, d. h. wenn man sicher sein kann, dass das zu wägende Objekt auf Bruchtheile eines Milligramms genau definirt ist. Dies ist seltener der Fall, als man im Allgemeinen an-

---

1) Gewöhnlich wird vorgeschrieben, dass man bei der Wägung die Mittellagen des Zeigers berechnen solle. Diese stehen zu den Ausschlägen in der einfachen Beziehung, dass sie die Hälfte derselben sind. Die Rechnung ergiebt dann den Quotienten $\frac{\frac{a}{2}-\frac{c}{2}}{\frac{a}{2}-\frac{b}{2}}$, welcher gleich $\frac{a-c}{a-b}$ ist; man macht also drei überflüssige Divisionen mit zwei, die bei dem im Text gegebenen Verfahren erspart werden.

nimmt. Insbesondere verändern grössere Glasgefässe, Gegenstände aus Kautschuk, Platintiegel und -Schalen ihr Gewicht häufig um ganze Milligramme in Folge der Wasseranziehung je nach dem Zustand der Atmosphäre. Man bewahrt daher solche Gegenstände meist im Exsiccator auf, und muss sich bei der Wägung beeilen, da das Trockenhalten der Luft im Gehäuse der Waage durch aufgestelltes Chlorcalcium u. dergl. ziemlich illusorisch ist.

Soll die Wägung nur auf einige Zehntelmilligramme genau sein, so kann man das Verfahren noch erheblich abkürzen. Die Empfindlichkeit einer Waage oder der durch ein Milligramm Uebergewicht hervorgebrachte Ausschlag ist ziemlich konstant in der Zeit und ändert sich bei guten Waagen auch nicht viel mit der Belastung. Man bestimmt dann ein für allemal diesen Werth, den man dazu zweckmässig durch Auf- und Abschieben des die Empfindlichkeit regulirenden Laufgewichtes auf eine runde Zahl bringt (10 oder 20), und braucht dann nur einen Ausschlag zu bestimmen, wenn die Nullage gegeben ist. Denn der oben benutzte Werth $b-a$ ist die „Empfindlichkeit“; ist der Ausschlag $c-a$ gegen die Nullage bekannt, so genügt eine Division mit der Empfindlichkeitskonstanten, um die Zehntelmilligramme auf eine oder zwei Einheiten richtig zu ergeben. Um die möglichen Fehler zu verkleinern, achtet man darauf, dass der hinzuzufügende oder abzuziehende Bruchtheil des Milligramms nicht grösser als 0.5 ist.

Solche Wägungen, die sich bei einiger Uebung sehr schnell ausführen lassen, werden indessen nur bei Geübten gute Resultate geben. Der Anfänger thut stets wohl, das umständlichere Verfahren beizubehalten, bis er in der Behandlung der Waage vollkommen sicher geworden ist.

Auftrieb der Luft. Die Waage giebt, wie erwähnt, die Kräfte, welche auf die Aufhängepunkte der Schneiden wirken. Ausser dem Gewicht der Schalen und ihrer Belastungen wirken noch andere Kräfte auf die Waage, von denen die wesentlichsten in dem Auftrieb durch die Luft liegen.

Ist d das Gewicht von einem ccm Luft und v das Volum des gewogenen Gegenstandes, so erscheint sein Gewicht um vd vermindert, und sein wahres Gewicht beträgt $G + vd$, wenn G das scheinbare Gewicht ist.

Das Gewicht von einem ccm Luft von 0^0 und 76 cm Barometerstand beträgt 0.001293. Bei Zimmertemperatur und unter Berücksichtigung der mittleren Feuchtigkeit, durch welche das Gewicht

vermindert wird, kann man $d = 0.00120$ setzen. Das Volum des Körpers erfährt man als Produkt seines Gewichtes mit seinem specifischen Volum φ; statt des letzteren kann man das reciproke specifische Gewicht $\frac{1}{s}$ nehmen. Darnach ist $v = \frac{G}{s}$ und das wahre Gewicht des Körpers ist $G + \frac{0.0012\ G}{s} = G\ (1 + \frac{0.0012}{s})$.

Wegen des geringen Betrages dieser Korrektion kann man unbedenklich das G in dem Ausdruck $v = \frac{G}{s}$ gleich dem scheinbaren Gewicht G setzen, obwohl es streng genommen das wahre Gewicht sein müsste. Um sich davon zu überzeugen, kann man, nachdem man das wahre Gewicht berechnet hat, dasselbe in $v = \frac{G}{s}$ einsetzen, und wird finden, dass keine Aenderung der geltenden Ziffern dadurch bewirkt wird. Denn beträgt die Korrektur 0.001, so bedingt diese Korrektur der Korrektur eine Aenderung um $(0.001)^2 = 0.000001$ im Endresultat.

Die gleiche Berücksichtigung des Auftriebes ist für die Gewichte zu beanspruchen, wenn es sich um absolute Wägungen handelt. Sind, was sehr oft der Fall sein wird, nur relative Gewichte zu bestimmen, so hat man keine Rücksicht darauf zu nehmen, da die Wirkung der Vernachlässigung darin besteht, sämmtliche Gewichte (aus gleichem Material) um eine ihrem Betrage proportionale Menge zu ändern, d. h. die Einheit des Gewichtssatzes zu ändern. Für Messinggewichte ($s = 8.5$) beträgt der Auftrieb 0.00014 vom Gewicht, also 0.14 mg für jedes Gramm. Diese Grösse ist von dem oben berechneten wahren Gewicht in Abzug zu bringen, wenn der Gewichtssatz, wie das stets vorausgesetzt werden muss, für den leeren Raum richtig ist.

Somit ist das wahre Gewicht G_0 eines mit Messinggewichten gewogenen Körpers, wenn er das scheinbare Gewicht G ergeben hat

$$G_0 = G\,(1 + \frac{0.0012}{s} - 0.00014) = G\,(1 + k)$$

Für eine Reihe verschiedener Werthe von s hat Kohlrausch folgende Tabelle berechnet[1]), wo k die zu jedem Gramm scheinbaren Gewichtes hinzuzufügende Korrektion in Milligrammen ist.

---

[1]) Leitfaden S. 408.

Korrektion für den Gewichtsverlust in der Luft.

s	k	s	k	s	k
0.7	+ 1.57	2.0	+ 0.458	8	+ 0.007
0.8	1.36	2.5	0.337	9	— 0.009
0.9	1.19	3.0	0.257	10	— 0.023
1.0	1.06	3.5	0.200	11	— 0.034
1.1	0.95	4.0	0.157	12	— 0.050
1.2	0.86	4.5	0.142	13	— 0.057
1.3	0.78	5.0	0.097	14	— 0.063
1.4	0.71	5.5	0.075	15	— 0.068
1.5	0.66	6.0	0.057	16	— 0.072
1.6	0.61	6.5	0.042	17	— 0.076
1.7	0.56	7.0	0.029	18	— 0.080
1.8	0.52	7.5	0.017	19	— 0.083
1.9	0.49	8.0	0.007	20	— 0.086
2.0	0.46				

Rationeller ist es, von vornherein mit specifischen Volumen statt specifischen Gewichten zu rechnen, wie denn überhaupt das specifische Gewicht der unwissenschaftlichere Begriff von beiden ist, da nicht die Masse oder das Gewicht, sondern das Volum an den Objekten veränderlich ist. Ist $\varphi = \frac{1}{s}$ das specifische Volum, so lautet die Gleichung für Messinggewichte

$$G_0 = G\,(1 + 0.0012\,\varphi - 0.00014).$$

Während die Abhängigkeit der Korrektion k vom specifischen Gewicht s eine Funktion zweiten Grades ist, ist die Beziehung zwischen k und φ linear, was für die Interpolation ein grosser Vortheil ist. Die der vorigen entsprechende Tabelle lautet:

Korrektion für den Gewichtsverlust in der Luft.

φ	k	φ	k	φ	k
1.5	+ 1.66	0.9	+ 0.94	0.3	+ 0.22
1.4	1.54	0.8	0.82	0.2	0.10
1.3	1.42	0.7	0.70	0.1	— 0.020
1.2	1.30	0.6	0.58	0.09	— 0.032
1.1	+ 1.18	0.5	0.46	0.08	— 0.044
1.0	1.06	0.4	0.34	0.07	— 0.056
				0.06	— 0.068
				0.05	— 0.080

Die entsprechenden Kurven zeigen natürlich den gleichen Unterschied; die für s und k ist stark gekrümmt, während die für φ und k geradlinig verläuft (Fig. 28).

Genauere Korrektionen als die hier angegebenen werden nur sehr selten erforderlich sein; hat doch Stas bei seinen Atomgewichtsbestimmungen sich mit dieser Rechnungsweise begnügt. Ich gehe

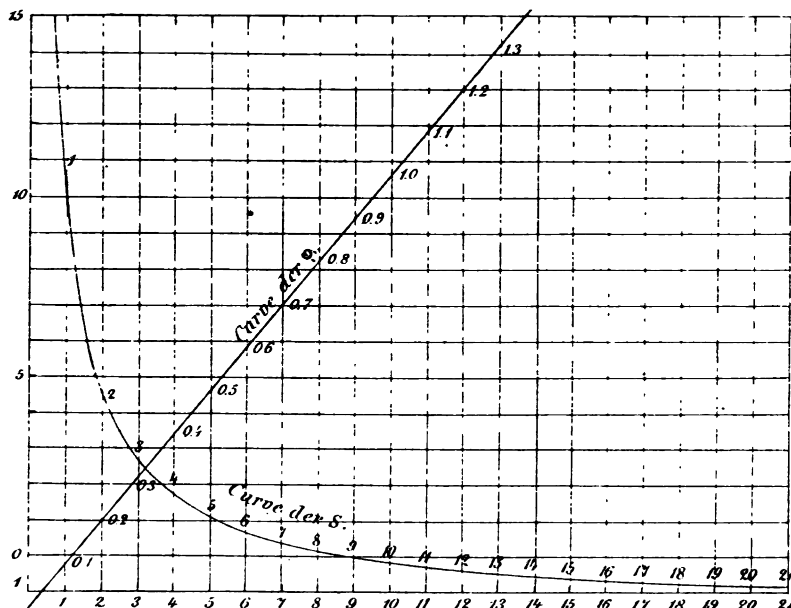


Fig. 28.

deshalb nicht auf solche ein; Personen, welche Arbeiten ausführen, die derartige Korrektionen nöthig machen, werden dieser Anleitung nicht bedürfen.

Die Gewichte. Jeder Gewichtssatz enthält Fehler, die bei sorgfältiger Herstellung zwar gering sind, über deren Grösse man sich aber bei einigermassen genauer Arbeit unterrichten und die man in Rechnung ziehen muss. Das Korrektionsverfahren ist von F. Kohlrausch in seinem Leitfaden der praktischen Physik so sachgemäss beschrieben worden, dass ich diese Angaben mit seiner Erlaubniss hier wörtlich wiedergebe.

Korrektionstabelle eines Gewichtssatzes.

Allgemein kommt die Aufgabe, die Fehler eines Gewichtssatzes zu bestimmen, darauf hinaus, dass man sich durch Ausführung so

vieler Wägungen, als Gewichte zu prüfen sind, eben so viele Gleichungen bildet, aus denen das Verhältniss der Waagearme und dasjenige der Gewichte zu einander abgeleitet wird.

Bei der gebräuchlichen Anordnung eines Gewichtssatzes kann man nach folgendem Schema verfahren. Wir bezeichnen die grösseren Stücke mit

$$50' \; 20' \; 10' \; 10'' \; 5' \; 2' \; 1' \; 1'' \; 1'''.$$

Man führe eine Doppelwägung mit 50′ einerseits und der Summe der übrigen Gewichte andererseits aus. Man habe gefunden, dass die Waage einsteht (der Zeiger in der Stellung ist, welche er bei unbelasteter Waage einnimmt), wenn

Links	Rechts
$50'$	$20' + 10' + \ldots + r$ mg
$20' + 10' + \ldots + l$ mg	$50'$

so ist das Verhältniss der Waagearme (10)

$$\frac{R}{L} = 1 + \frac{l - r}{100000}$$

und

$$50' = 20' + 10' + \ldots + \tfrac{1}{2}(r + l).$$

Ebenso vergleicht man 20′ mit 10′ + 10″ und 10′ mit 10″ sowie mit 5′ + 2′ + ... Man wird dabei das Balkenverhältniss im Allgemeinen von der Belastung etwas abhängig finden. Doch wird dasselbe so weit konstant sein, dass für die kleineren Stücke nun eine einzelne Wägung genügt. Es bedeutet dann ein Stück p, rechts aufgelegt, auf die Balkenlänge der linken Seite reduzirt, $p\,\frac{R}{L}$

Beispiel. Es sei $r = -0{,}63$ $l = +2{,}73$ mg, so ist

$50' = 20' + 10' + \ldots + 1{,}05$ mg und $R/L = 1{,}0000336$.

Ferner sei bei der Vergleichung des 5 g-Stückes mit der Summe der kleinen Gewichte gefunden, dass die Waage einsteht, wenn

links $5' + 0{,}31$ mg rechts $2' + 1' + 1'' + 1'''$,

so würden an einer gleicharmigen Waage sich das Gleichgewicht halten

$5' + 0{,}31$ mg und $(2 + 1' + \ldots) \,.\, 1{,}0000336$ oder $2' + 1' + \ldots + 0{,}17$ mg.

Folglich ist $5' = 2' + 1' + 1'' + 1''' - 0{,}14$ mg.

Diese Wägungen mögen ergeben haben

$$
\begin{aligned}
50' &= 20' + 10' + \ldots + A \\
20' &= 10' + 10'' \qquad + B \\
10'' &= 10' \qquad\qquad + C \\
5' + 2' + 1' + 1'' + 1''' &= 10' \qquad\qquad + D,
\end{aligned}
$$

wo natürlich A, B, C, D positiv oder negativ sein können. Aus den Gleichungen muss der Werth der fünf Stücke, die Summe der einzelnen Gramme vorläufig als ein Stück betrachtet, in irgend einer Einheit ausgedrückt werden. Man wird, wenn man nicht etwa zugleich eine Vergleichung mit einem Normalgewicht vornimmt, diese Einheit so wählen, dass die Korrektionen der einzelnen Stücke möglichst klein werden, und das ist der Fall, wenn man die ganze Summe als richtig annimmt, d. h. wenn man setzt

$$50' + 20' + 10' + \ldots = 100 \text{ g}.$$

Setzt man nun zur Abkürzung[1])

$$S = \tfrac{1}{10}(A + 2B + 4C + 2D),$$

so ist, wie man leicht nachweisen kann

$$
\begin{aligned}
10' &= 10 \text{ g} - S \\
10'' &= 10 \text{ „} - S + C \\
5' + \ldots &= 10 \text{ „} - S + D \\
20' &= 20 \text{ „} - 2S + B + C \\
50' &= 50 \text{ „} - 5S + A + B + 2C + D = 50 \text{ g} + \tfrac{1}{2} A.
\end{aligned}
$$

Die Probe für die Richtigkeit der numerischen Rechnung ist dadurch gegeben, dass, wenn man die Korrektionen in Zahlen bestimmt hat, die Summe derselben $= 0$ sein muss und dass die vier Beobachtungs-Gleichungen erfüllt sein müssen.

Ferner habe man durch Vergleichung der Stücke $5'\ 2'\ 1'\ 1''\ 1'''$ unter einander gefunden

$$
\begin{aligned}
5' &= 2' + 1' + 1'' + 1''' + a \\
2' &= 1' + 1'' \qquad\quad + b \\
1'' &= 1' \qquad\qquad\quad + c \\
1''' &= 1' \qquad\qquad\quad + d.
\end{aligned}
$$

---

1) Die Grösse S ergiebt sich, wenn man in der Gleichung

$$100 = 50' + 20' + 10' + 10'' + 5' + 2' + 1' + 1'' + 1'''$$

sämmtliche Stücke auf das Stück $10'$ bezieht und die so entstehende Summe der Korrektionen durch 10 dividirt. W. O.

Setzen wir zur Abkürzung

$$s = \frac{1}{10}(a + 2b + 4c + 2d + S - D),$$

so ist ähnlich wie oben

$$\begin{aligned}
1' &= 1\ \text{g} - s \\
1'' &= 1\ „\ - s + c \\
1''' &= 1\ „\ - s + d \\
2' &= 2\ „\ - 2s + b + c \\
5' &= 5\ „\ - 5s + a + b + 2c + d.
\end{aligned}$$

Ebenso wird mit den kleineren Gewichtstücken verfahren, wobei aber in der Regel die Ungleicharmigkeit der Waage nicht mehr berücksichtigt zu werden braucht.

Wir haben bisher die Summe der grösseren Gewichtsstücke als richtig angenommen, um die Fehler so klein wie möglich zu erhalten. Für die meisten Arbeiten (chemische Analyse, specifisches Gewicht), welche nur relative Wägungen verlangen, genügt dies. Soll die Fehlertabelle auf richtiges Grammgewicht bezogen werden, so ist nothwendig, die Gewichtstücke oder eins derselben mit einem Normalgewicht zu vergleichen. Die Rechnung ist ähnlich wie oben.

Ein Schema zur Prüfung eines Gewichtssatzes von anderer Anordnung wird man leicht finden.

Zur Unterscheidung der Gewichtstücke von gleichem Nennwerthe sollten die Ziffern in verschiedener Weise eingeschlagen oder mit einem Index versehen sein; anderenfalls muss man zufällige Merkzeichen aufsuchen. Bei den Blechgewichten hilft man sich durch das Umbiegen verschiedener Ecken. — Auf den Gewichtsverlust in der Luft braucht keine Rücksicht genommen zu werden, wenn die grösseren Stücke von gleichem Material sind, weil bei den kleineren der Unterschied ohne merklichen Einfluss ist. — Zur Prüfung der kleineren Stücke wendet man womöglich eine leichtere, d. h. bei gleicher Schwingungsdauer empfindlichere Waage an. — Die Wägungen sind durch Schwingungsbeobachtung auszuführen, wobei die Nullpunktsbeobachtung häufig wiederholt wird. Gewöhnt man sich daran, alle Gewichtstücke in bestimmter Reihenfolge zu benutzen, so wird jedes Gesammtgewicht immer durch dieselben Stücke dargestellt; man kann also die Fehlertabelle leicht für die Gesammtgewichte berechnen, indem man diese nach Hunderteln, Zehnteln, Einern, Zehnern u. s. w. abtheilt.

Allgemeines. Durch den Umstand, dass an einem gegebenen Orte Masse und Gewicht einander streng proportional sind, ist die Waage das genaueste Instrument zur Bestimmung der Masse, ohwohl sie, wie erwähnt, unmittelbar nur Kräfte misst. Als Norm für die Masse dient ein in Paris aufbewahrter Cylinder von Platin-Iridium, dessen Masse ein Kilogramm genannt wird, und deren tausendster Theil, das Gramm, g als Masseneinheit in der Wissenschaft dient. Der Vergleich vorhandener Gewichtssätze mit der Norm kann auf gleiche Weise erlangt werden, wie die Prüfung von Massstäben (S. 26); in Deutschland durch die Normal-Aichungs-Kommission in Berlin.

Das Gramm sollte ursprünglich gleich der Masse von einem Kubikcentimeter Wasser bei 0^0 sein, doch ist diese Beziehung nur annähernd, auf etwa 0.01 Prozent, eingehalten. Genaue Bestimmungen dieses Verhältnisses stehen noch aus.

Viertes Kapitel.

Messung und Regulirung der Temperatur.

Das Quecksilberthermometer. Temperaturbestimmungen kommen überaus häufig vor. Sie werden fast ausnahmelos mit dem Quecksilberthermometer ausgeführt. Die vollständige Bearbeitung eines solchen ist eine schwierige und langdauernde Sache; gegenwärtig ist der Experimentator in Stand gesetzt, sich diese Arbeit zu ersparen, da die physikalisch-technische Reichsanstalt in Berlin-Charlottenburg den Vergleich eingesandter Quecksilberthermometer mit dem Luftthermometer bis zu jedem praktikablen Grade der Annäherung ausführt. Man ist dadurch in der Lage, in jedem Institut ein korrigirtes Normal-Thermometer zu besitzen, auf welches die Gebrauchsinstrumente bezogen werden, und auch dem privaten Experimentator wird im Allgemeinen ein solches Instrument zugänglich sein. Dadurch ist gegenwärtig der wesentlichste Theil der thermometrischen Vorarbeit auf den Vergleich des in Gebrauch zu nehmenden Instruments mit dem Normal-Thermometer reduzirt, wozu im Allgemeinen noch die Kaliberkorrektion zu treten hat.

Das Quecksilberthermometer besitzt einige Eigenthümlichkeiten, welche man kennen muss, um es mit Sicherheit zu verwenden. Zunächst zeigt alles Glas thermische Nachwirkung, d. h. es behält, wenn es höhere Temperaturen erfahren hatte, einige Zeit hernach bei niedrigen Temperaturen einen Theil der erfahrenen Ausdehnung bei, welcher sich nur langsam, in Tagen und Wochen verliert. Bei gewöhnlichem thüringer Glase beträgt die Nachwirkung einer Temperatur von 100° bei 0° etwa —0.2°; bei dem Jenenser Thermometerglase ist sie viel kleiner, doch immerhin noch merklich. Die Nachwirkung wächst nach Pernet ungefähr proportional dem Quadrat der vorausgegangenen Temperaturerhöhung. Ein Thermometer, welches beim Gebrauch stark wechselnden Temperaturen ausgesetzt ist, wird man deshalb, wenn es sich um genauere Messungen handelt, längstens eine Stunde vor der Messung einer Temperatur aussetzen, welche oberhalb der höchsten Gebrauchstemperatur liegt; 100° ist dazu meist am bequemsten. Auf diesen Zustand ist dann auch der Nullpunkt des Thermometers zu beziehen. Handelt es sich dagegen um Messungen innerhalb einiger Grade, so benutzt man das Thermometer unmittelbar.

Eine zweite Eigenthümlichkeit, die insbesondere bei Thermometern mit feiner Röhre sehr bedenkliche Fehler bewirken kann, ist der todte Gang. Ein Thermometer zeigt bei derselben Temperatur einen niedrigeren Stand, wenn es ihn aufsteigend, und einen höheren, wenn es ihn absteigend erreicht hat. Es rührt dies von den capillaren Widerständen her, welche der feine Quecksilberfaden erfährt, und durch welche die Elasticität des Gefässes verschieden beansprucht wird, je nachdem diese Widerstände einen Ueber- oder Unterdruck bewirken. Nach den Versuchen von Pfaundler ist, wie auch zu erwarten war, der Betrag und die Unregelmässigkeit des todten Ganges viel grösser für absteigende, als für aufsteigende Temperaturen; daraus ergiebt sich die Regel, bei der Messung von Temperaturunterschieden stets in einem Sinne die Einstellung zu bewirken, und zwar, wenn es irgend möglich ist, durch aufsteigende Temperaturen. Letzteres lässt sich fast immer erreichen, z. B. indem man das Thermometer aus der zu messenden Flüssigkeit nimmt, und es um ein Geringes abkühlt. Durch Anklopfen und ähnliche Erschütterungen des Thermometers unmittelbar vor der Ablesung beseitigt man gleichfalls einen grossen Theil des todten Ganges.

Ferner kann das Thermometer häufig nicht vollständig auf die zu messende Temperatur gebracht werden, sondern es ragt ein

längerer oder kürzerer Theil aus dem Raume heraus. Dann muss durch Rechnung die Verlängerung bestimmt werden, welche der herausragende Faden erfahren würde, wenn er auf die Temperatur der Kugel gebracht würde. Diese ergiebt sich in Graden aus dem Ausdruck $(\alpha-\beta)\ h\ (t-t_0)$, wo α der Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers, β der des Glases, h die Länge des herausragenden Fadens, t_0 dessen mittlere Temperatur und t die abgelesene Temperatur ist. Für α kann man 0,000182 setzen; β beträgt für Thermometer aus gewöhnlichem Glase 0.000029, für Jenaer Thermometerglas 0.0000244. Der unsichere Theil dieser Korrektion liegt in der Bestimmung der mittleren Temperatur t_0 des herausragenden Fadens, denn man erhält verschiedene Temperaturen mittelst eines angelegten Thermometers, je nachdem man es etwas höher oder tiefer anlegt.

Da auch andere Korrektionsmethoden mehr oder weniger unsichere Ergebnisse liefern, so ist es am besten, den Fehler selbst nach Möglichkeit zu vermeiden. Dies gelingt einerseits durch passende Anordnung des Versuchs, anderseits durch die Benutzung von Thermometern mit kurzer Skala, die nur je 20^0 oder 50^0 umfasst, so dass jedesmal nur ein kleiner Antheil des Fadens hervorragt. Thermometer der letzten Art sind namentlich von Zincke für die Bestimmung hochliegender Siede- und Schmelztemperaturen organischer Verbindungen eingeführt worden.

Handelt es sich nur um Temperaturunterschiede, nicht um absolute Temperaturwerthe, so braucht die Korrektion überhaupt nicht angebracht zu werden, wenn man darauf achtet, dass die ganze Bewegung des Thermometerfadens in einem Gebiete stattfindet, in welchem die Temperatur wesentlich gleichförmig ist.

Der Eispunkt. Die sicherste und bequemste Art, einen Eispunkt zu bestimmen ist, das Thermometer in ein etwas weites, mit einem aus Draht gebogenen Rührer versehenes Probirrohr zu setzen, welches zu dreivierteln mit reinem Wasser gefüllt ist. Man setzt dieses Rohr bis über die Wasserhöhe in eine Mischung von Eis und etwas Kochsalz, überkaltet das Wasser auf etwa einen Grad unter Null, worauf meist ohne weiteres die freiwillige Ausscheidung von Eis erfolgt, welches man durch eifriges Rühren so fein als möglich vertheilt[1]). Das Thermometer steigt dann genau auf den Eis-

1) Der Beckmann'sche Apparat zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung (s. w. u.) ist für den Zweck vorzüglich geeignet.

punkt, den es in einer oder zwei Minuten erreicht, und bleibt dort andauernd stehen.

Das Verfahren ist viel zweckmässiger, als die Benutzung von Schnee oder zerkleinertem Eis, da man der Reinheit dieser Stoffe nicht immer sicher ist. Auch hat es den Vortheil, dass der Eispunkt aufsteigend erreicht wird (S. 53).

Der Siedepunkt. Zur Bestimmung des Hundertpunktes dient der Siedeapparat von Rudberg, Fig. 29, welchen man sich nöthigenfalls aus einer etwas hohen Büchse von Weissblech durch einen Einsatz (vgl. Fig. 33 a, S. 63) improvisiren kann. Das Thermometer muss sich im Dampf, nicht im siedenden Wasser befinden.

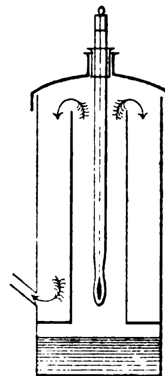


Fig. 29.

Der Siedepunkt des Wassers hängt vom Luftdruck ab, und ist auf den Normaldruck von 76 cm zu reduciren. Für jedes Millimeter Quecksilberdruck in der Nähe von 76 cm ändert sich die Siedetemperatur um $\frac{3}{80}$ Grad. Das obere Ende des Quecksilberfadens muss ständig etwas aus dem Siedegefäss hervorragen, da sonst eine ziemlich schnelle Destillation des Quecksilbers in die Spitze der Kapillare stattfindet, wodurch beträchtliche Fehler eintreten können (Walter).

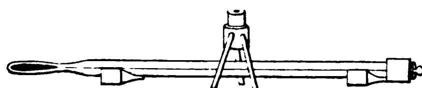
Kalibrirung einer Röhre. Um die bei jeder Kapillare vorkommenden Kaliberfehler zu bestimmen, verfährt man am bequemsten nach der Methode von Hällström, welche zwar theoretisch nicht ganz vollendet ist, aber für nicht sehr weitgehende Anforderungen ausreichende Resultate liefert. Sie beruht auf der Anwendung zweier Fäden, welche beide Submultiple von der ganzen Strecke sind, und von einander sich um das ein- oder mehrfache Intervall, in welchem kalibrirt werden soll, unterscheiden. Soll z. B. ein Thermometer, das von 0^0 bis 100^0 geht, von 5^0 zu 5^0 kalibrirt werden, so benutzt man Fäden von 20 und 25^0. Handelt es sich um eine Röhre mit 300 Theilen, die von 10 zu 10 untersucht werden soll, so wählt man 50 und 60 und so fort. Ich werde die am häufigsten vorkommende Arbeit bei dem hundertheiligen Thermometer eingehend beschreiben, wonach man den Plan für andere Theilungen leicht wird entwerfen können.

Man beginnt damit, einen Faden von 20^0 abzutrennen. Zu diesem Zweck giebt man dem umgekehrt gehaltenen Thermometer einen Stoss nach unten, wobei sich der Quecksilberfaden in Beweg-

ung setzt. Hat sich dabei die Trennung an einer Stelle der Röhre vollzogen, so beobachtet man die Länge des abgerissenen Fadens; sie betrage 33°. Man bringt nun das untere Ende des abgerissenen Fadens auf einen bestimmten Punkt, z. B. 20°, und erwärmt das Thermometer, bis sich der herantretende Quecksilberfaden mit dem abgetrennten vereinigt. Alsdann kühlt man es wieder ab, bis die Temperatur 20° über dem Vereinigungspunkt (also bei 40°) ist, und bewirkt wieder durch einen Stoss das Abreissen des Fadens. Dieses findet immer an der Stelle der Skala statt, wo sich vorher die Fäden vereinigt hatten, und es trennt sich daher ein Faden von 20°, wie beabsichtigt, ab. Ist es nicht ganz gelungen, die gewünschte Länge abzureissen, so wird der Versuch wiederholt.

Oft reisst beim ersten Abtrennen der Faden nicht, sondern es bildet sich im Gefäss ein leerer Raum. Man lässt dann die Röhre voll Quecksilber laufen und richtet das Thermometer unter Anstossen plötzlich auf: die Blase tritt dann an die Ansatzstelle der Röhre. Man kehrt dann, ehe alles Quecksilber wieder zurückgelaufen ist, das Thermometer wieder um, und giebt einen Stoss: dann trennt sich ein Faden ab, der in der eben beschriebenen Weise auf die beabsichtigte Länge gebracht wird.

Mit dem Faden von 20° werden nun die Ablesungen 0—20, 20—40, 40—60, 60—80, 80—100 gemacht, indem man ihn durch vorsichtiges Neigen und Klopfen möglichst nahe in die gewünschte Lage bringt, und beide Enden abliest. Die Ablesung bewerkstelligt man am besten, indem man das Thermometer auf zwei auf einem Brett angebrachte Lager von Kork legt, und eine ziemlich stark vergrössernde auf hinreichend langen Beinen stehende Lupe zum Ablesen benutzt (Fig. 30). Zur Vermeidung der Parallaxe stellt man die Lupe so, dass der abzulesende Theilstrich geradlinig erscheint (Fig. 24, S. 38), oder man bringt an einem Fusse einen Draht an, welcher die optische Axe der Lupe schneidet, und visirt neben dem Thermometer vorbei auf den Draht, welcher in der Verlängerung des zu beobachtenden Striches liegen muss. Man schätzt die Zehntel der Theilung.


Fig. 30.

Die erwähnten Ablesungen ergeben nun fünf Werthe, welche von der beabsichtigten Länge von 20° um die positiven oder negativen Grössen c_1, c_2, c_3, c_4, c_5 verschieden sind. Summirt

man diese Abweichungen und nimmt den fünften Theil davon, $c = \frac{c_1 + c_2 + c_3 + c_4 + c_5}{5}$, so ist c das Stück, um welches der Faden zu lang (resp. zu kurz, wenn c negativ ausfällt) gerathen ist; zieht man daher c von den einzelnen Ablesungen ab, so erhält man die Strecken, welche ein Faden bedeckt haben würde, welcher genau ein Fünftel des Röhreninhaltes zwischen 0^0 und 100^0 gewesen wäre. Summirt man folgeweise die fünf Strecken

$$\begin{aligned} l_1 &= 0 \text{ bis } 20 \text{ gleich } 20 + c_1 - c \\ l_2 &= 20 \text{ „ } 40 \text{ „ „ } + c_2 - c \\ l_3 &= 40 \text{ „ } 60 \text{ „ „ } + c_3 - c \\ l_4 &= 60 \text{ „ } 80 \text{ „ „ } + c_4 - c \\ l_5 &= 80 \text{ „ } 100 \text{ „ „ } + c_5 - c \end{aligned}$$

so ist $l_1 + l_2 + l_3 + l_4 + l_5$ nothwendig gleich 100 und die Summen l_1, $l_1 + l_2$, $l_1 + l_2 + l_3$, $l_1 + l_2 + l_3 + l_4$ stellen die Punkte dar, an welchen das genaue erste, zweite etc. Fünftel des Röhreninhaltes gelegen ist.

Ausser diesen Messungen, welche man zweckmässig zwei- oder dreimal durchführt, misst man noch die Strecken

5—25, 10—30, 25—45, 30—50, 50—70, 55—75, 70—90, 75—95,

deren Verwendung später angegeben werden soll.

Nun wird in der oben beschriebenen Weise ein Faden von nahezu 25^0 hergestellt, mit dem die Messungen $0—25^0$, 25—50, 50—75, 75—100 gemacht werden. Die Abweichungen der gemessenen Strecken von 25^0 seien d_1, d_2, d_3, d_4, so ist wieder $d = \frac{d_1 + d_2 + d_3 + d_4}{4}$ die Strecke, um welche die einzelnen Fadenlängen zu vermindern sind, um die Längen eines genauen Viertel-Fadens zu erhalten. Die entsprechend der früheren Rechnung gebildeten Grössen $l'_1 = 0$ bis 25 gleich $25 + d_1 - d$ u. s. w. geben in l'_1, $l'_1 + l_2$, $l'_2 + l'_3$ wieder die wahren Stellen, die den Punkten 25, 50, 75 entsprechen.

Mit dem Faden von 25^0 werden ausserdem die Strecken

10—35, 15—40, 20—45, 35—60, 40—65, 55—80, 60—85, 65—90

gemessen.

Durch die beiden Theilungen der Gesammtlänge in 5 resp. 4 gleiche Theile hat man nun für folgende Punkte die Korrekturen

bestimmt: 20, 25, 40, 50, 60, 75, 80. Um nun für die anderen Punkte die Korrekturen zu erhalten, benutzt man die oben erwähnten weiteren Messungen, die man vorher alle durch Abziehen von *c*, resp. *d* auf richtige Fadenlänge reduzirt. Mittelst des Fadens von 20° erhält man folgende Punkte

$$5 = 25 - 20$$
$$30 = 50 - 20$$
$$45 = 25 + 20$$
$$55 = 75 - 20$$
$$70 = 50 + 20$$
$$95 = 75 + 20$$

deren wahre Lage durch Addiren oder Abziehen der reduzirten Fadenlänge zu oder von den wahren Lagen 25, 50, 75 sich ergiebt. Ebenso folgen mittelst des Fadens von 25° die Punkte

$$15 = 40 - 25$$
$$35 = 60 - 25$$
$$45 = 20 + 25$$
$$55 = 80 - 25$$
$$65 = 40 + 25$$
$$85 = 60 + 15$$

Damit sind alle Punkte gefunden, ausser 10 und 90; von den doppelt bestimmten Werthen für 45° und 55 nimmt man das Mittel. Für 10 benutzt man die beiden Strecken 30 — 20 und 35 — 25; für 90 die Strecken 65 + 25 und 70 + 20 und nimmt wieder das Mittel.

Man erhält auf diese Weise die wahren Orte, an welchen die folgeweisen Zwanzigstel des ganzen Röhreninhaltes von 0° bis 100° liegen. Zieht man die entsprechenden Zahlen von den Sollwerthen ab, so ergeben sich die Korrektionen für jede Stelle. Man stellt dieselben graphisch dar, verbindet sie durch eine stetige Kurve und ermittelt so die Korrektionen für die Zwischenwerthe.

Die Rechnung ist der leichteren Uebersicht wegen so geführt worden, als seien Siede- und Gefrierpunkt richtig. Im Allgemeinen ist dies nicht der Fall; dann muss man die auf S. 14 beschriebene Reduktion anwenden, indem man zunächst die Korrektion *c* des Eispunktes zu jeder Stelle hinzufügt, und ferner den Unterschied zwischen der Korrektion *e* des Eis- und der Korrektion *s* des Siedepunktes, proportional auf die ganze Strecke vertheilt, so dass zur Korrektion des Grades *n* noch der Werth $n \frac{s - e}{100}$ hinzugefügt wird. Da diese beiden letzten Grössen veränderlich sind, so empfiehlt

es sich, die Rechnung wie angegeben durchzuführen, nämlich zunächst das Kaliber allein zu korrigiren, und dann die Berichtigung wegen der Lage des Eis- und Siedepunktes anzubringen.

Ein so corrigirtes Thermometer stimmt übrigens keineswegs mit dem Luftthermometer überein, sondern zeigt Abweichungen, die von der Beschaffenheit des Glases abhängen und ihren Grund darin haben, dass weder Quecksilber noch Glas sich genau proportional der Temperatur des Luftthermometers ausdehnen. Hier bleibt nichts übrig, als der unmittelbare Vergleich einer Anzahl Punkte mit dem Luftthermometer, oder mit einem auf das Luftthermometer corrigirten Normalthermometer.

Man wird daher die Kalibrirung eines Thermometers insbesondere für Thermometer von geringerem Gradumfang durchführen, wie solche für kalorimetrische Zwecke und Molekulargewichtsbestimmungen an Lösungen gebraucht werden.

Ist das Thermometer kurz, oder die Röhre sehr gut kalibrisch, so kann man sich mit der einfachen Bestimmung von 4 bis 6 Punkten durch einen Faden von $^1/_4$, resp. $^1/_5$ der Röhrenlänge nach S. 56 begnügen. Wegen genauerer Methoden der Kalibrirung ist Guillaume, Traité pratique de la thermométrie de précision, Paris 1889 nachzusehen.

Die Vergleichung zweier Thermometer erfolgt am besten in einem passenden Thermostaten (siehe das nächste Kapitel), und zwar unter Berücksichtigung des „todten Ganges", d. h. bei aufsteigender Temperatur und unter häufiger Erschütterung der Instrumente.

Das Quecksilberthermometer ist für Temperaturen über 100^0 ein zunehmend unsichereres Instrument, indem sich die oben (S. 53) erwähnten Schwierigkeiten der thermischen Nachwirkung und des herausragenden Fadens immer mehr geltend machen. Doch ist in jüngster Zeit durch die Anwendung spezieller Gläser in dieser Beziehung ein grosser Fortschritt erreicht worden.

Um das Quecksilberthermometer oberhalb 360^0, wo das Quecksilber unter normalem Druck siedet, brauchbar zu machen, füllt man die Röhre mit Stickstoff oder Kohlensäure unter Ueberdruck; es ist auf diese Weise unter Anwendung von Jenaer Thermometerglas möglich, bis 550^0 zu gehen. Oberhalb dieser Temperatur beginnt das Glas zu erweichen.

Ausser dem Quecksilberthermometer sind noch andere Hilfsmittel der Temperaturmessung, insbesondere elektrische im Gebrauch.

Diese sollen im Anschluss an das betreffende Kapitel erörtert werden. Näheres über hohe Temperaturen ist bei C. Barus, die physikalische Behandlung und die Messung hoher Temperaturen, Leipzig 1892, nachzusehen.

Fünftes Kapitel.

Thermostaten.

Schmelztemperaturen. Da die meisten Vorgänge im Gebiete der physikalischen Chemie von der Temperatur in hohem Masse beeinflusst werden, so ist die Herstellung und Erhaltung konstanter Temperaturen eine Aufgabe, welche immer wieder gelöst sein muss, wenn Messungen von einigem Werth gemacht werden sollen. Es giebt hierzu zwei Prinzipien: man führt entweder mehr Wärme zu, als den unvermeidlichen Verlusten entspricht, und führt den Ueberschuss bei konstanter Temperatur ab, oder man sorgt durch eine selbstthätige Regulirung dafür, dass genau der Verlust gedeckt wird. Dies gilt, wenn eine Temperatur zu halten ist, die höher liegt als die der Umgebung; die Regel für den umgekehrten Fall ergiebt sich von selbst.

Den ersten Fall verwirklicht man mit Hilfe der Aenderungen der Aggregatzustände. Hierher gehört zunächst das beste derartige Verfahren, welches es giebt, die Erhaltung der Schmelztemperatur des Eises. Durch die grosse Sicherheit, mit welcher diese Temperatur sich herstellen und erhalten lässt, ist sie für diesen Zweck in erster Linie geeignet.

An Orten, wo reiner Schnee selten ist, wie in allen grösseren Städten, dient am besten für diesen Zweck gestossenes Eis. Man lässt sich aus hartem Holze einen Mörser von 30 oder mehr cm Weite und Tiefe drehen, den man mit einem übergreifenden, in der Mitte durchlöcherten Deckel von Zinkblech und einer gewichtigen Keule ausstattet. Das Zerkleinern des Eises geht in einem solchen Mörser sehr schnell vor sich, wobei der Deckel das Herumspringen der Stückchen verhindert. Man sorge dafür, dass niemals das zu Kältemischungen benutzte Kochsalz in den Mörser gelangt, am besten, indem man den Kochsalzvorrath in einem anderen Raume unterbringt.

Um die Temperatur von 0^0 sicher zu erhalten ist es erforderlich, die fraglichen Gegenstände ganz in das zerkleinerte Eis einzubetten, und nicht allzuviel Schmelzwasser sich ansammeln zu lassen. Wasser, in welchem Eisstücke herumschwimmen, hat auch bei stetigem Umrühren nie die Temperatur 0^0, sondern stets eine höhere, welche von der Grösse des Gefässes und der Ausgiebigkeit des Rührens abhängt.

Handelt es sich um sehr genaue Temperaturen (unter 0^0 01 C.), so ist das gewöhnliche Eis nicht immer rein genug. Man benutzt es dann dazu, ein Gefäss mit destillirtem Wasser, welches zum Theil gefroren ist, auf Null zu halten, und hat in letzterem die gewünschte Temperatur.

Ausser dem Eis sind andere Flüssigkeiten bei ihren Erstarrungspunkten zum Konstanterhalten von Temperaturen nicht in Gebrauch gekommen. Die Ursache davon liegt daran, dass es schwer ist, andere Stoffe ausser Wasser in grösseren Mengen rein zu erlangen, und noch schwerer, sie beim Gebrauch in diesem Zustande der Reinheit zu erhalten. Als Beispiel für den gelegentlichen Gebrauch anderer Flüssigkeiten sei das mit Essigsäure beschickte „Essigkalorimeter“ von de Visser[1]) erwähnt.

Siedetemperaturen. Viel ausgiebiger erweist sich die zweite Art der Aenderung des Aggregatzustandes, das Sieden. Hier haben wir eine ganze Reihe von Flüssigkeiten, welche zur Erhaltung konstanter Temperaturen durch Sieden angewendet werden können.

Der typische Apparat für diesen Zweck ist in Fig. 31 angegeben. Er besteht aus zwei in einander gesetzten Gefässen von zweckentsprechender Form (meist cylindrisch) und Grösse. In dem Zwischenraum zwischen beiden Gefässen befindet sich die fragliche Flüssigkeit, welche im Sieden erhalten wird und die im Ueberschuss gebildeten Dämpfe treten in den Kühler, aus dem sie in flüssigem Zustande wieder in den Kessel zurückgelangen. Je nach der zu erhaltenden Temperatur stellt man den Apparat aus Weissblech,

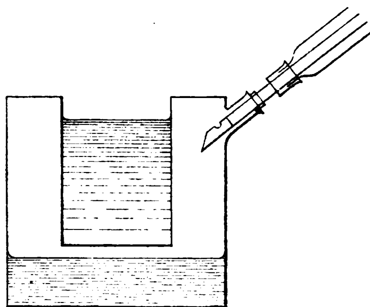


Fig. 31.

1) Ztschr. f. ph. Ch. 9, 767. 1892.

weich gelöthet, oder aus Kupfer, hart gelöthet, her. Für Wasser ist Weissblech schlecht geeignet, da es bald durchrostet; viel besser ist Eisenblech mit einem Ueberzug von Blei. In den inneren Raum, der die zu erwärmenden Gegenstände aufnimmt, wird Wasser, Glycerin, Paraffinöl oder sonst eine geeignete Flüssigkeit gebracht.

Das Zurücklaufen der im Kühler verdichteten Flüssigkeit regelt sich mit Hilfe einer umgekehrt heberförmig gebogenen Röhre, wie in Fig. 33. Man kann sich indessen diese immerhin etwas umständlich herzustellende Einrichtung ersparen, wenn man dafür sorgt, dass die Kühlröhre weit genug ist, und eine Lage hat, dass sie nicht ihrem ganzen Querschnitt nach durch Flüssigkeit verschlossen werden kann; so ist es gut, das Ende schräg abzuschneiden. Von grossem Nutzen erweist sich die in Fig. 31 angedeutete Anbringung eines oben belegenen Loches am unteren Ende der Kühlerröhre; dadurch wird, selbst wenn die untere Oeffnung durch einen Tropfen verschlossen sein sollte, dem Dampf ein freier Weg gewahrt, und das schädliche Aufstauen der Flüssigkeit im Kühler wird sicher vermieden.

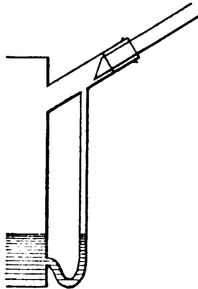


Fig. 32.

Der Boden solcher Gefässe leidet sehr schnell an den Stellen Noth, an welche die Heizflammen unmittelbar schlagen, wobei insbesondere die aus dem Schwefelgehalt des Leuchtgases stammende Schwefelsäure schädlich wirkt. Man schützt die unmittelbar getroffenen Stellen durch ein mit Wasserglas aufgeklebtes Pflaster aus Asbestpapier; wenn auch die Wärmeleitung dadurch an der gedeckten Stelle viel geringer wird, so ist doch bei breiten Bodenflächen die Ausnutzung der Wärme nicht erheblich geschädigt. Auch wirkt ein Anstrich aus Magnesia, mit verdünntem Wasserglas angerührt, vortheilhaft für die Dauer solcher Apparate.

Im Falle, dass die Heizflüssigkeit Wasser ist, kann man den Apparat oft insofern vereinfachen, als man das innere Bad fortlassen und die Gegenstände (Flaschen, Cylinder, zugeschmolzene Röhren u. dergl.) unmittelbar der Wirkung des Dampfes aussetzen kann. Der Apparat erlangt dann die Gestalt Fig. 33, indem man den inneren Erhitzungsraum A mit einem Dampfmantel umgiebt, der ihn gegen äussere Abkühlung schützt, was wegen der viel geringeren Wärmekapacität des Dampfes gegenüber den Flüssigkeiten wichtig ist. Man kann ein derartiges Geräthe aus jeder cylindrischen Konservenbüchse mit Deckel herstellen, wenn man eine Vorrichtung

aus Blech von der beistehend gezeichneten Gestalt hineinstellt (Fig. 33a).

In diesem Falle ist es auch einfacher, auf den Rückfluss, der einen Anschluss an die Wasserleitung erfordert, zu verzichten, und

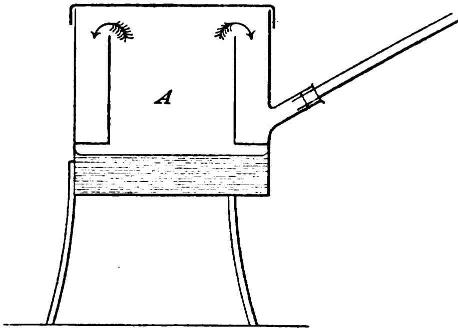


Fig. 33.

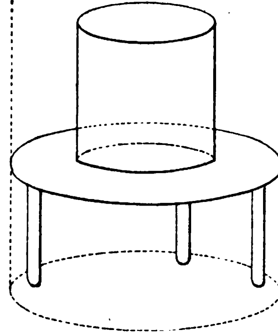


Fig. 33a.

das verdampfte Wasser nach Massgabe seines Verbrauches zu ersetzen. Dazu dient ein seitlicher Röhrenansatz *a* unterhalb des normalen Wasserstandes, und eine Mariotte'sche Flasche, *M* Fig. 34, die beide durch einen Gummischlauch verbunden werden. Die Krümmung der Röhre *a* nach unten ist wesentlich, da sonst das heisse Wasser aus dem Kessel mit dem kalten der Mariotte'schen Flasche in einen unerwünschten Kreislauf gelangen könnte. Das

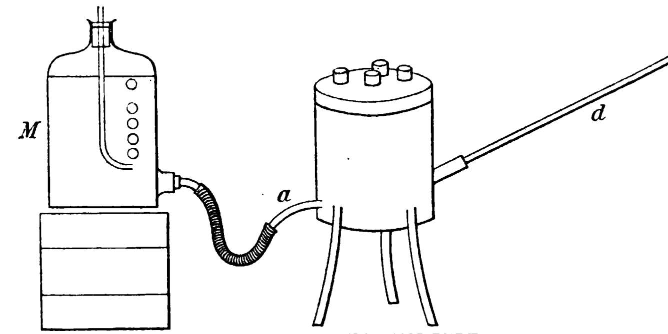


Fig. 34.

Dampfrohr *d* wird soweit nach oben geführt, dass der abströmende Dampf keine Belästigung bewirkt; man nimmt dazu dünnwandiges Metall von 1—2 cm Weite, in welchem bei einiger Länge (1—2 m) durch Luftkühlung eine ziemlich ausgiebige Verdichtung eintritt.

Die gewünschten Temperaturen stellt man sich durch die Wahl geeigneter Flüssigkeiten her, wobei fast nur Rücksicht auf leichte Beschaffung, Wohlfeilheit und Unveränderlichkeit beim längeren Sieden zu nehmen ist. Ein allgemeines Mittel, jede beliebige Temperatur einzustellen, liegt ferner in der Aenderung des Druckes, unter welchem man die Flüssigkeit sieden lässt. Zu solchem Zweck verbindet man den Kühler mit einem grösseren Gefäss, in welchem man den gewünschten Druck hergestellt hat. Da es bedeutende Schwierigkeiten macht, den zusammengesetzten Apparat vollkommen luftdicht zu machen, so ist weiterhin die Anbringung eines selbstthätigen Druckregulators, der den gewünschten Druck immer wieder herstellt, nicht wohl zu umgehen, wodurch die ganze Anordnung ziemlich umständlich wird und sich nur zu dauernder Aufstellung eignet. Da ich keine eigene Erfahrung über diesen Gegenstand habe, so begnüge ich mich mit der Angabe einiger Litteraturnachweise[1]).

Ein anderes Mittel, Siedetemperaturen innerhalb kleiner Gebiete zu ändern, besteht in dem Zusatz anderer Stoffe. Das Verfahren gewährt allerdings wegen der Verschiedenheit der Zusammensetzung von Dampf und Flüssigkeit beim Sieden (auch wenn die Verdichtung der Dämpfe sehr vollständig ist) keine so konstanten Temperaturen, wie sie bei der Anwendung reiner Flüssigkeiten erhalten werden; doch können ganz befriedigende Ergebnisse erzielt werden, wenn man diese Unterschiede so klein als möglich macht. Dies gelingt am besten mit solchen Flüssigkeiten, die sich erfahrungsmässig durch Destillation nur schwer trennen lassen, insbesondere mit homologen Verbindungen. So kann man mit Gemengen von Benzol und Toluol, oder von Toluol mit käuflichem Xylol, ebenso mit den Kohlenwasserstoffen des Petroleums ganz gute Konstanz der Siedetemperatur erlangen.

Alle so erhaltenen Temperaturen sind vom Barometerstand abhängig; die Abweichungen betragen durchschnittlich 0.03 Grad für jedes Millimeter Druckänderung.

Selbstthätige Temperaturregulirung. Das andere Princip zur Erhaltung konstanter Temperaturen, die Zufuhr der Wärme nach Bedarf, wird mit Hilfe der Temperaturregulatoren durchgeführt. Diese beruhen sämmtlich darauf, dass durch die Temperaturveränderung ein Vorgang ausgelöst wird, durch welchen ein er-

---

1) Ramsay und Young, Journ. Chem. Soc. 1885, 640. — Pomplum, Ztschr. f. Instrumentenk. 10, 1. 1891.

höhter Wärmezufluss bewirkt wird, und umgekehrt. Prinzipiell leiden diese Regulatoren wie alle anderen an dem Fehler, dass der Vorgang, zu dessen Vermeidung der Regulator da ist, erst eingetreten sein muss, damit der Regulator ihn rückgängig macht; man kann also auf diese Weise nur ein Schwanken um eine mittlere Lage, nicht aber eine vollkommene Konstanz erlangen. Indessen lässt sich dieser Fehler einschränken, indem man den Regulator entsprechend empfindlich macht, so dass er schon auf sehr kleine Störungen antwortet, und praktisch lässt sich in sehr vielen Fällen an Stelle der konstanten Temperatur eine innerhalb enger Grenzen um eine Mittellage schwankende setzen, ohne dass wesentliche Bedenken dadurch entständen.

Sämmtliche bekannten Wärmeregulatoren werden durch die Ausdehnung betrieben, welche die Stoffe durch die Wärme erfahren. Durch diese Ausdehnung wird ein bewegliches Glied bethätigt, dessen Lagenänderung den regulirenden Vorgang auslöst. Je nach der Beschaffenheit dieser beiden Theile kommen sehr verschiedene Formen des Regulators zu Stande.

Als ausdehnbarer Körper kann zunächst ein Gas dienen; man gelangt dann zu einer erheblichen Empfindlichkeit, die Thätigkeit des Regulators ist aber vom Barometerstande abhängig. Das Gleiche gilt von den noch empfindlicheren Regulatoren, welche auf den Eigenschaften der gesättigten Dämpfe beruhen; denn der Druck, unter welchem eine Flüssigkeit mit ihrem gesättigten Dampf im Gleichgewicht ist, wächst relativ viel schneller mit der Temperatur, als der Druck der Gase.

Flüssigkeiten haben den Nachtheil einer geringeren Wärmeausdehnung, und geben daher Regulatoren von geringerer Empfindlichkeit als Dämpfe und Gase. Sie haben dagegen den grossen Vortheil, dass ihr Volum vom Barometerstand unabhängig ist, und sind dadurch in erster Linie für langdauernde Konstanterhaltung der Temperatur zu benutzen. Von den verschiedenen Flüssigkeiten sind solche mit grosser Wärmeausdehnung und geringer Wärmekapacität am geeignetsten; man wendet Aether, Alkohol, Petroleum an. Quecksilber ist wegen seines grossen Gewichtes unbequem, wenn man empfindliche Regulatoren, welche daher grosse Flüssigkeitsmengen enthalten, herstellen will; für weniger empfindliche Apparate fällt sein hoher Siedepunkt und seine gute Wärmeleitung günstig ins Gewicht. Wasser ist eine sehr unzweckmässige Flüssigkeit, namentlich bei niedrigeren Temperaturen, da seine Wärmeausdehnung nur gering ist. Salzlösungen haben gegenüber dem Wasser

den Vorzug, sich namentlich bei niedrigen Temperaturen viel stärker und im Ganzen viel gleichförmiger auszudehnen, als Wasser.

Feste Körper gestatten im Allgemeinen einfachere Apparatenformen, als Flüssigkeiten und Gase, weil bei ihnen die Nothwendigkeit eines Gefässes fortfällt. Dagegen sind sie durch den sehr geringen Betrag ihrer Wärmeausdehnung im Nachtheil, da zur Erreichung genügender Empfindlichkeit grössere Längen nothwendig sind. Durch Umsetzung der geringen Längenänderung in andere Bewegungen von grösserer Amplitude kann man diesen Uebelstand verringern; dies geschieht in besonders einfacher Weise an den aus zwei Metallen von verschiedenen Ausdehnungscoëfficienten zusammengesetzten Streifen, in welchen die ungleichförmige Ausdehnung eine viel beträchtlichere Aenderung der Gestalt oder Krümmung hervorruft.

Die beweglichen Glieder, welche den Wärmezufluss bedingen, erhalten ihre Gestalt wesentlich durch die Art der Heizung. Für unsere Zwecke kommt Leuchtgas in erster Linie in Betracht, dessen Zufluss zur Heizflamme durch die Glieder zu regeln ist. Zunächst fassen wir die mechanische Regelung ins Auge.

Der Gasregulator. Bildet ein Gas den regulirenden Körper, so bringt man das Gefäss, in welchem es enthalten ist, in den Raum, dessen Temperatur konstant erhalten werden soll. Dies Gefäss wird mit einem *U*-Rohr in Verbindung gesetzt, in dessen Bug Quecksilber enthalten ist, und welches an seinem anderen Schenkel den Gaszufluss und -abfluss trägt (Fig. 35). Dieser Theil, der sich in ganz ähnlicher Weise bei den Regulatoren mit Flüssigkeit wiederfindet, ist insofern wesentlich, als von seiner Konstruktion die Empfindlichkeit des Regulators in entscheidender Weise mitbedingt wird.



Fig. 35.

Die Weite des Schenkels muss sich nach der erforderlichen Gasmenge richten; für die meisten Zwecke genügen 3 mm. Natürlich kann man die Schenkel, statt sie neben einander anzuordnen, in einander legen, und erhält eine Form wie Fig. 36. Diese hat für manche Zwecke, insbesondere bei der Anwendung von gesättigten Dämpfen, Vortheile durch ihre bequemere Gestalt; im vorliegenden Falle würde sie neben dem unerheblichen Gewinn etwas geringerer Zer-

brechlichkeit den Nachtheil eines überflüssig grossen todten Raumes, resp. einer überflüssig grossen Quecksilbermenge haben.

Sehr wesentlich ist die Gestaltung der Mündung des Zuflussrohres. Dieses muss, um kleine Regulirungen zu ermöglichen, verschiebbar angebracht sein. Das untere Ende des Zuleitungsrohres ist bisher merkwürdiger Weise stets so konstruirt worden, dass der Regulator recht unempfindlich, d. h. unbrauchbar wird, indem man es schräg abgeschnitten oder mit seitlichen Schlitzen versehen hat, so dass eine beträchtliche Bewegung des Quecksilbers dazu gehört, um eine wesentliche Aenderung der zufliessenden Gasmenge hervorzurufen. Es ist offenbar am rationellsten, das Zuflussrohr vollkommen eben abzuschneiden, so dass es durch eine ganz geringe Hebung des Quecksilbers verschlossen, durch eine ebenso geringe Senkung wieder freigegeben wird.

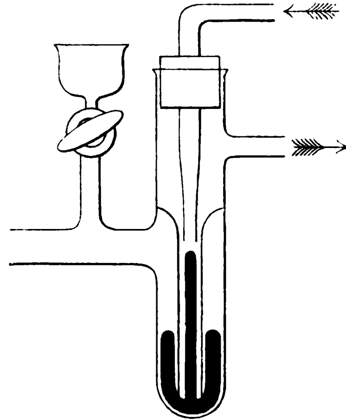


Fig. 36.

Um dabei das völlige Verlöschen zu vermeiden, ist es am einfachsten, in dem Zuflussrohr in der Nähe des seitlichen Stutzens

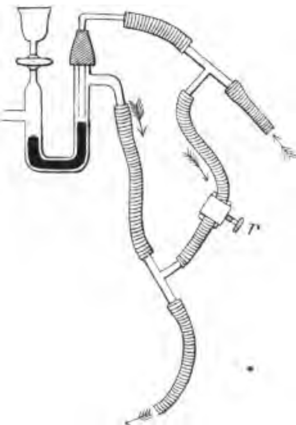


Fig. 37.

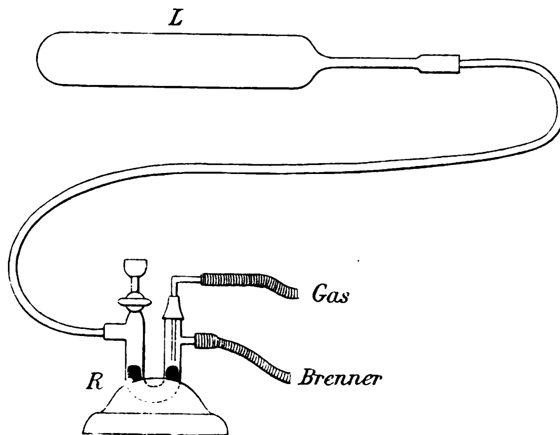


Fig. 38.

der *U*-Röhre eine kleine Oeffnung anzubringen, die eben weit genug ist, um ein kleines Flämmchen zu speisen und beim Verschluss der

unteren Oeffnung das Brennen zu unterhalten. Etwas umständlicher, aber in bequem regulirbarer Gestalt, erlangt man das gleiche, wenn man vor dem Zuflussrohr eine Röhre abzweigt, welche unmittelbar zum Brenner führt, und in diese Röhre einen Hahn (am einfachsten einen Gummischlauch mit Schraubenquetschhahn) einschaltet, durch welchen man die Grösse der Dauerflamme einzustellen vermag. Fig. 37 zeigt die Schaltung, *r* ist der Quetschhahn.

Unter Benutzung von Luft als regulirender Substanz erlangt man auf diese Weise folgenden Apparat, Fig. 38. Das möglichst länglich gestaltete und durch den ganzen zu regulirenden Raum gelegte Luftgefäss *L* ist durch eine Kapillare, am bequemsten von Blei, mit dem Regulator *R* verbunden, welcher in der Nähe des Brenners aufgestellt ist, durch welchen der fragliche Raum geheizt werden soll.

Ferner ist es nöthig, dafür Sorge zu tragen, dass die gewünschte Temperatur eingestellt und festgehalten werden kann. Dazu dient der Hahn, welchen man offen lässt, bis die beabsichtigte Temperatur erreicht ist, und alsdann schliesst. Kleine Einstellungen, welche etwa noch nöthig werden, bewirkt man durch Verschiebungen der Zuflussröhre.

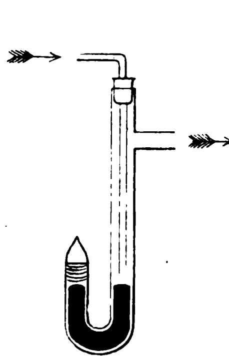
Die Verbindung der drei Theile: Luftgefäss, Regulator und Brenner kann natürlich in mannigfaltigster gegenseitiger Stellung erfolgen; man wählt die für den vorliegenden Zweck bequemste. Am Regulator hat man den Luftraum unter dem Hahn möglichst klein zu machen. Denn dieser wirkt, wie ein zweites Luftgefäss, dessen Inhalt der wechselnden Zimmertemperatur ausgesetzt ist, und daher Fehler veranlassen kann, die seiner Grösse proportional sind. Das Gleiche gilt auch für die Thermostaten mit Flüssigkeit.

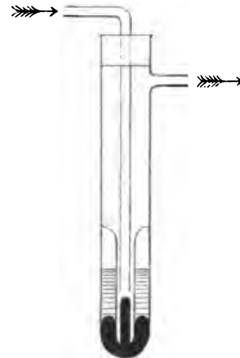
Wegen des grossen Temperaturcoefficienten und der geringen Wärmekapazität der Gase lassen sich die Gas-Thermostaten leicht sehr empfindlich herstellen. Indessen ist es zwecklos, die Empfindlichkeit sehr weit zu treiben, da die Aenderungen des Barometerstandes Schwankungen der Temperatur bedingen, welche die Fehler des Apparates bald überschreiten.

Dampfregulatoren. Da der Druck der gesättigten Dämpfe nur von der Temperatur und nicht vom Volum abhängt, so hat man bei Dampfthermostaten für gegebene Temperaturänderungen gegebene Aenderungen in der Höhe der abschliessenden Quecksilbersäule, unabhängig von den übrigen Verhältnissen des Apparates. Dadurch wird bedingt, dass man den Dampfraum so klein machen kann, wie man will, ohne an Empfindlichkeit zu verlieren, anderer-

seits gewinnt man nichts durch Vergrösserung. Soll eine möglichst weitgehende Empfindlichkeit erzielt werden, so bleibt nur übrig, den Querschnitt der abschliessenden Quecksilbermasse zu vergrössern, damit eine geringere Bewegung derselben eine grössere Aenderung im Gaszufluss bewirkt. Damit wachsen freilich auch die Anforderungen, welche an die Beschaffenheit und horizontale Stellung der Ausflussöffnung des Gaszuführungsrohres zu stellen sind. Eine Steigerung der Wirkung auf diesem Wege kommt indessen nur selten in Frage, weil der Regulator schon unter gewöhnlichen Verhältnissen sehr empfindlich ist, und andererseits auch die Aenderungen des Barometerstandes bald grössere Schwankungen bedingen.

Das Prinzip dieser Apparate ist von Andreae[1]) angegeben worden, nach dessen Beobachtungen sie die Temperatur auf 0,04° bis 0,05° konstant halten. Die Zeichnung Fig. 39 ist ohne weiteres verständlich; die Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei der gewünschten Temperatur liegen muss, wird in den kurzen Schenkel gebracht und alsdann wird die Spitze abgeschmolzen. Bei der grossen Einfachheit der Vorrichtung wird man eine ganze Reihe von solchen Apparaten mit verschiedenen Flüssigkeiten vorräthig halten können.


Fig. 39.


Fig. 40.

Gedrungenere und bequemere Formen erhält man, wenn man die beiden Schenkel in einander legt, wie in Fig. 40 angedeutet.

Neben seinen oben erwähnten Vortheilen hat der Dampfregulator in diesen einfachen Gestalten den Nachtheil, dass auch das zum Abschluss dienende Quecksilber an der konstanten Temperatur Theil nehmen muss. Dies hat bis etwa 50° nicht viel zu sagen; darüber hinaus kommt aber die Verdampfung des Quecksilbers um so mehr in Frage, als seine Oberfläche dem beständigen Strome des Leuchtgases ausgesetzt ist, und der Quecksilberdampf durch den Brenner sich der Luft des Arbeitsraumes mittheilt. Dieser

1) Wied. Ann. 4, 614. 1878.

Nachtheil besteht bei Luftregulatoren nicht, da man das Quecksilber beliebig weit von dem erhitzten Gefäss anbringen kann. Will man diesen Nachtheil vermeiden, so kann man die Form Fig. 41 anwenden, in welcher das Verbindungsrohr zwischen dem Dampfgefäss und dem Regulator aus starkwandigem Glasrohr von etwa 1 mm Weite hergestellt und mit der Flüssigkeit vollkommen gefüllt ist. Man kann dadurch den Regulator aus dem erhitzten Raume hinaus verlegen, und erlangt den oben erwähnten Vortheil des Luftthermostaten.

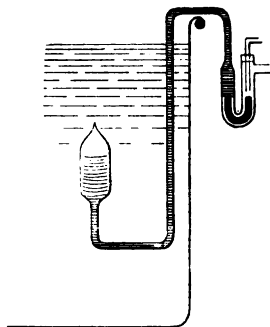


Fig. 41.

Von Benoit[1]) ist zwischen das Dampfgefäss und den Regulator ein längerer mit Quecksilber gefüllter Gummischlauch eingeschaltet worden, damit man durch Veränderung der Druckhöhe eine Aenderung der Temperatur erzielen kann. Indessen ist diese Einrichtung nur für geringere Gebiete brauchbar, insbesondere wird bei geringen Drucken der Apparat weniger empfindlich, während bei grösseren die Empfindlichkeit allerdings zunimmt.

Flüssigkeitsthermostaten. Handelt es sich um langdauernde konstante Temperaturen, so haben Flüssigkeitsthermostaten vor den mit Gasen und Dämpfen bethätigten wegen der Unabhängigkeit vom Barometerstande den Vorzug. Um eine genügende Empfindlichkeit zu erzielen, muss man ziemlich grosse Flüssigkeitsmengen anwenden, die des besseren Wärmeausgleiches wegen nicht in kugelförmigen, sondern in möglichst ausgedehnten röhrenförmigen Gefässen unterzubringen sind.

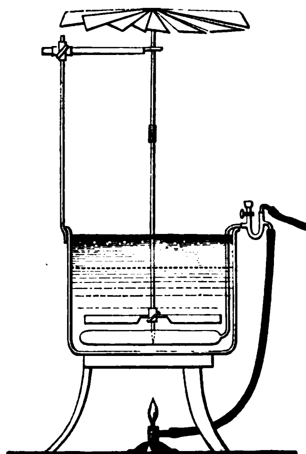


Fig. 42.

Im Uebrigen enthalten sie dieselben Theile, wie die Gasthermostaten, so dass die bei jenen beschriebenen Formen ohne Weiteres auch für den jetzigen Fall gelten. Die Gestalt, in welcher ich sie seit acht bis zehn Jahren benutze, ist beistehend abgebildet, Fig. 42. Auf dem Boden des Wasserbades liegt das längliche Flüssigkeitsgefäss, dessen Hals sich längs der

[1]) Journ. de phys. 8, 346. 1879.

Gefässwand erhebt, und oben horizontal umgebogen ist; Fig. 35, S. 66 zeigt die Verbindung des Halses mit dem Regulator unter Zwischenlegung eines Stückchens Gummischlauch.

Zur Füllung des Gefässes habe ich bisher eine zehnprozentige Lösung von Chlorcalcium benutzt, welche sich bei niederen Temperaturen viel stärker und regelmässiger ausdehnt als Wasser. Petroleum, Alkohol oder Aether, welche wegen ihrer viel grösseren Ausdehnungscoefficienten empfindlichere Regulirung geben würden, habe ich nicht angewendet, weil bei sehr langer Bethätigung ein kapillares Durchkriechen oder eine Verdunstung an der Zusammenfügungsstelle und am Hahn zu befürchten ist, welches bei Chlorcalciumlösung nicht stattfindet, da diese erstens wenig flüchtig ist, zweitens beim Eindunsten nicht festes Salz ausscheidet, wodurch sonst fast unvermeidlich Lockerungen an den Fugen eintreten. Für kurzdauernde Versuchsreihen — einige Tage — haben dagegen die genannten ausdehnbareren Flüssigkeiten den Vorzug.

Eine originelle Gestalt hat d'Arsonval den Flüssigkeitsthermostaten gegeben (Fig. 43), indem er die regulirende Flüssigkeit gleichzeitig als Heizbad verwendete, und so eine grosse Empfindlichkeit erzielte. Durch zwei in einander gesetzte Cylinder ist ein ringförmiger Raum abgeschlossen, welcher mit Wasser vollständig gefüllt ist; dies Wasser wirkt durch seine Volumänderung auf den Regulator *R*, dessen von der gewöhnlichen Einrichtung abweichende Konstruktion später beschrieben werden wird.

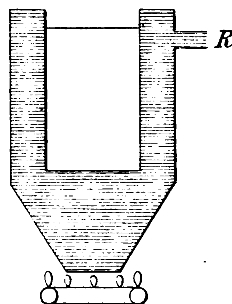


Fig. 43.

Durch die grosse Menge der regulirenden Flüssigkeit und den Umstand, dass die Heizflammen unmittelbar auf diese, und nicht erst durch Vermittelung eines Bades wirken, ist die Anordnung sehr empfindlich. Die grosse Empfindlichkeit ist indessen theilweise illusorisch, da Ungleichförmigkeit in der Temperaturvertheilung bei der grossen Wassermasse, welche nicht mechanisch durchgemischt werden kann, sich gar nicht vermeiden lässt. Auch ist der hohe Preis des Apparates, welcher aus starkem Kupfer hergestellt werden muss, damit nicht kleine Durchbiegungen der Wände die Regulirung vereiteln, sowie seine geringe Anpassungsfähigkeit an die mannigfaltigen Formen des Bedürfnisses offenbar ein Hinderniss für seine Verbreitung gewesen.

Statt die Drucksteigerung oder Volumvermehrung auf einen beweglichen Quecksilberabschluss wirken zu lassen, kann man nach d'Arsonvals Vorschlage auch eine Kautschukmembran benutzen. Ich habe früher viel mit solchen Membranen gearbeitet, und dem Apparate folgende Gestalt gegeben. Das Gefäss mit der sich ausdehnenden Flüssigkeit mündet in einen seitlichen Stutzen *S*, Fig. 44, welcher mit einem dünnen Kautschukblatt (geeignet sind die als Spielzeug dienenden kleinen rothen Luftballons) überbunden ist, während nach oben der zur Einstellung der Temperatur dienende Hahn *h* angebracht ist. Mittelst eines Korkes sind die gläsernen Zu- und Abflussröhren, welche vor der Lampe zu einem Stück verbunden sind, angefügt. Die Oeffnung, welche der Membran gegenüberliegt, muss ganz eben geschliffen sein; um die Flamme beim Anliegen der Membran nicht ausgehen zu lassen, ist der Rand der Oeffnung an einer Stelle etwas eingekerbt. Sie hat etwa $^1/_2$ bis $^2/_3$ von dem Durchmesser der Membran.

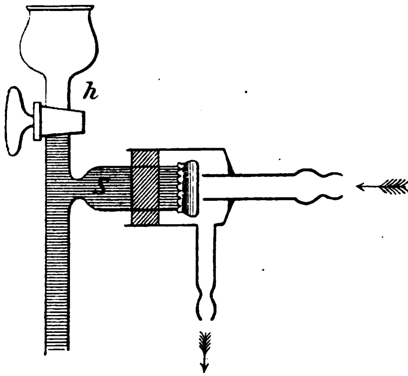


Fig. 44.

Der Regulator ist recht empfindlich, geräth aber bei unachtsamer Behandlung leichter in Unordnung, als die Quecksilbervorrichtung. Auch dürfen mit der Membran nur Luft und Wasser, resp. Salzlösungen in Berührung kommen, da die meisten anderen Flüssigkeiten Kautschuk auflösen oder erweichen. Auf die Dauer findet bei Wasser- und Salzlösungen eine Verdunstung durch die Membran und damit eine Aenderung der Temperatur statt. Durch Vorschalten einer mit Wasser halb gefüllten Flasche in den Leuchtgasstrom (das Leuchtgas muss über, und nicht durch das Wasser streichen) kann man den Fehler beseitigen.

Ich habe diesen Regulator nach mehrjährigem Gebrauch wieder aufgegeben, da der Quecksilber-Regulator einfacher zu behandeln ist. Da er indessen unter bestimmten Umständen gute Dienste leisten kann, auch von der Schwere unabhängig ist, habe ich ihn gleichfalls beschrieben.

Thermostaten mit festen Körpern. Feste Körper haben neben den Nachtheilen geringer Ausdehnung den Vortheil, dass sie für höhere Temperaturen brauchbar sind; man wird daher aus ihnen

wesentlich Thermostaten von geringerer Empfindlichkeit für höhere Temperaturen konstruiren.

Ein derartiger Regulator ist von v. Babo[1]) angegeben worden, um die Temperatur in einem Röhrenofen innerhalb einiger Grade konstant zu erhalten. Doch scheint er nicht viel in Gebrauch gekommen zu sein. Eine sehr einfache Form, die für den gedachten Zweck gut anwendbar ist, findet sich beistehend abgebildet. Der Regulator besteht aus einer 5 mm dicken Glasröhre von der Länge des Ofens, welche an einem Ende eine Erweiterung mit seitlichem Stutzen trägt. In die Erweiterung ist das ziemlich weite, an der Mündung eben abgeschliffene Gaszuflussrohr verschiebbar angebracht. Der regulirende Theil besteht aus einem Zinkdraht, welcher am hinteren Ende der Glasröhre durch etwas Gyps befestigt ist, und vorn eine eben abgedrehte Metallplatte trägt, die der Mündung des Gaszuflussrohres nahe gegenüber steht. Die Regulirung erfolgt dadurch, dass das Zink sich viel stärker ausdehnt, als das Glas, und daher bei steigender Temperatur die Platte sich der Mündung des Zuflussrohres nähert, und den Gaszufluss vermindert, und umgekehrt. Für rohe Regulirungen von $\pm 5^0$ ist der Apparat ganz brauchbar, und empfiehlt sich durch die Einfachheit seiner Herstellung und Wartung.

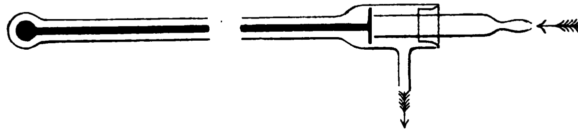


Fig. 45.

Bei den von L. Meyer[2]) konstruirten derartigen Apparaten wirkt die Ausdehnung eines Stabes auf einen Hebel, welcher die Bewegung in vergrössertem Massstabe auf den etwas abgeänderten Quecksilber-Regulator überträgt. Die Anordnung ist etwas komplizirt und verlangt eine feste Aufstellung, auch ist er, wie die meisten älteren Konstruktionen durch die unzweckmässige Beschaffenheit der Gaszuflussmündung viel unempfindlicher gemacht, als er zu sein brauchte (vgl. S. 67). Eigene Erfahrungen habe ich mit diesem Apparate nicht gemacht.

Ganz geeignet zur Konstruktion von Thermostaten dürften Spiralen aus einem aus zwei Metallen von möglichst verschiedener Ausdehnung (meist dient dazu Stahl und Messing) zusammengewalzten

---

1) Ber. 13, 1222. 1880.
2) Ber. 17, 478. 1884.

Bande sein. Die gewöhnlich gewählte Schneckenform ist dafür nicht so zweckmässig, wie die Schraubenform, denn die Aenderung der Krümmung durch die Temperatur ist der vorhandenen Krümmung proportional, woraus sich unmittelbar ergiebt, dass man das Band am besten in Gestalt einer ziemlich engen (1—2 cm) Schraube aufwickelt. Bisher dienen solche Spiralen nur für ganz grobe Wirkungen, indem man sie als Sicherung beim zufälligen Auslöschen von Gasflammen anwendet.

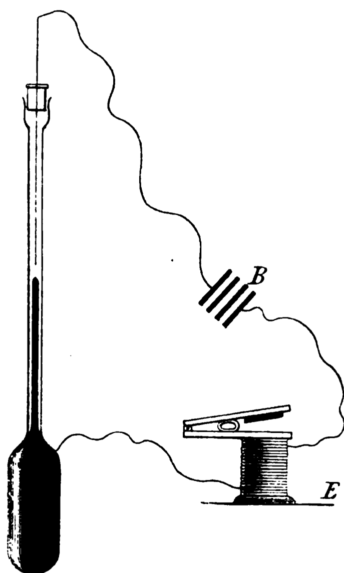


Fig. 46.

Eine Verwerthung der Spiralen zu feineren Zwecken ist wahrscheinlich ganz gut auszuführen, insbesondere, wenn man sie nicht mit mechanisch, sondern mit elektromagnetisch bethätigten Regulatoren verbindet.

Elektromagnetische Regulatoren. Jeder der vorbeschriebenen Regulatoren kann naturgemäss dazu verwendet werden, einen elektrischen Kontakt zu schliessen und zu öffnen, durch welchen ein Elektromagnet bethätigt wird, der den Gaszufluss abschliesst oder öffnet. Die einfachste derartige Konstruktion ist die eines grossen, oben offenen Quecksilber-Thermometers, in welches ein Platindraht bis zu der Stelle hineinragt, welche das Quecksilber bei der gewünschten Temperatur einnimmt. Ein zweiter Platindraht ist durch das Thermometergefäss geführt und zwischen beide wird die Batterie *B* und der Elektromagnet *E* geschaltet, dessen Thätigkeit den Gasstrom regelt. So kann man z. B. den Anker des Elektromagnets, wenn er angezogen ist, einen Hahn schliessen oder einen Gummischlauch zusammendrücken lassen u. s. w.

Ich finde an derartigen Konstruktionen den grossen Nachtheil, dass der Strom stets während längerer Zeit geschlossen bleibt. Dadurch wird ein schneller Verbrauch der Batterie bedingt, wodurch wieder der Regulator leicht versagt. Will man von dem Prinzip der elektromagnetischen Regulirung Gebrauch machen, so muss man den Apparat so konstruiren, dass das jedesmalige Verkleinern oder Vergrössern der Flamme nur einen einmaligen kurzen Stromschluss verlangt, was nach dem Prinzip der Selbstunterbrechung in

mancherlei Gestalt ausführbar ist. Ein Schema dafür ist beistehend gezeichnet. Die Batterie *B* sendet ihren Strom einerseits zu dem beweglichen Kontakt, welcher durch die Wirkung der Wärme zwischen den beiden Punkten 1 und 2, die beliebig nahe bei einander liegen können, derart bethätigt wird, dass er sich bei der Abkühlung nach 1, bei der Erwärmung nach 2 begiebt. Legt er sich an 1, so geht der Strom durch den Elektromagnet E_1, der um *d* drehbare Anker wird angezogen. Hiedurch legt sich das Gewicht *g* nach rechts über, der federnde Kontakt f_1 öffnet sich und der Strom ist unterbrochen. Durch diese Bewegung ist mittelst irgend einer Vorrichtung (Drehen eines Hahnes, Lüften eines Verschlussstückes u. s. w.) der Gasstrom verstärkt worden. Die eintretende Temperaturerhöhung treibt *c* nach 2; im Augenblick der Berührung ist wieder der Strom über E_2 und f_2 geschlossen, der Hebel *Adg* legt sich auf die andere Seite, schwächt den Gasstrom und öffnet den Kontakt bei f_2, bis wiederum *c* nach 1 gelangt und das Spiel von neuem anfängt. Damit der Hebel in seinen beiden Lagen verbleibt, auch wenn die Elektromagneten nicht wirksam sind, ist das Gewicht *g* so angeordnet, dass es der mittleren Stellung des Hebels gerade über der Drehungsachse *d* liegt und sowohl die rechte wie die linke Lage desselben stabil macht.

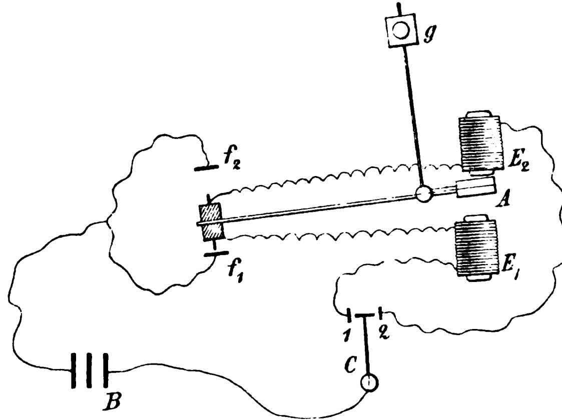


Fig. 47.

Zur Bethätigung des Kontakts *c* ist vermuthlich eine Messingstahl-Spirale (S. 73) gut geeignet. Oder man benutzt ein U-Rohr mit Quecksilber, welches in bekannter Weise mit einem Luftgefäss (S. 67) verbunden ist und die Kontakte in Form von Platindrähten enthält. Da die Entfernung zwischen 1 und 2 sehr klein genommen werden kann, so kann der Apparat sehr empfindlich gemacht werden. Ich habe ihn aber noch nicht ausgeführt und kann das Vorstehende nur als Vorschlag gelten lassen.

Das Bad. Die vorbesprochenen Regulirvorrichtungen sind in dem Raum anzubringen, welcher auf konstanter Temperatur erhalten

werden soll. Dieser Raum kann ein Luft- oder ein Flüssigkeitsbad sein. Ersteres ist für unsere Zwecke ganz auszuschliessen, da in einem Luftbade Körper von anderer Temperatur nur äusserst langsam die Temperatur der Umgebung annehmen. Von Flüssigkeiten ist zunächst Wasser zu benutzen, wo es irgend angeht. Für Temperaturen unter Null setzt man dem Wasser Salze oder besser Alkohol zu, um das Gefrieren zu verhindern. Oberhalb 50^0 wird die Verdunstung des Wassers störend; man kann sie durch eine darüber gegossene dünne Schicht Paraffinöl ausserordentlich einschränken. Kommt es auf unveränderten Wasserstand an, so bedient man sich einer hinreichend grossen Mariotte'schen Flasche zur Ergänzung des Abganges.

Oberhalb 90^0 wird man je nach Umständen Glycerin, Paraffinöl und ähnliche Flüssigkeiten benutzen.

Das Rührwerk. Durch die einseitige Wirkung der Wärmequelle und der abkühlenden Einflüsse bilden sich in jedem Thermostaten örtliche Temperaturverschiedenheiten aus, welche durch mechanische Vermischung des Bades beseitigt werden müssen, wenn die Gleichheit und Beständigkeit der Temperatur gesichert werden soll.

Aus naheliegenden Gründen wird man Rührwerke mit Drehung solchen mit Hinundwiedergang vorziehen. Auf dem Boden des Bades sind daher Rührarme anzubringen, welche um eine senkrecht stehende Achse gedreht werden. Die Arme tragen schräge Flügel; nach meinen Erfahrungen wirken sie besser, wenn die niedrigere Kante vorangeht, das Wasser also nach oben getrieben wird, als umgekehrt.

Wie man das Rührwerk bethätigt, hängt von Umständen ab. Verfügt man über einen beständig laufenden Motor, so ist der Anschluss einfach zu bewerkstelligen. Auch ist es unter Umständen lohnend, für einen oder einige Thermostaten einen eigenen Motor aufzustellen. Es giebt kleine Heissluftmotoren (S. 78), welche mit einem ganz kleinen Flämmchen betrieben werden können und von einer aufgesetzten Schnurscheibe geringen Durchmessers genügend Arbeit abzunehmen gestatten, um einige Rührwerke im Gange zu halten. Wenn sie gut gewartet werden, gehen sie Tag und Nacht, ohne auszusetzen und verbrauchen sehr wenig Gas.

An Einfachheit und Wohlfeilheit in der Herstellung werden indessen alle solche Einrichtungen durch eine Windmühle übertroffen, welche man unmittelbar auf die Achse des Rührers setzt und durch

den aufsteigenden Luftzug eines darunter gesetzten Flämmchens betreibt (Siehe Fig. 42, S. 70). Man stellt sie aus Draht und steifem Papier, dünnem Aluminiumblech oder Glimmer her und giebt ihr einen Durchmesser von 40 bis 50 cm. Eine solche Mühle kann allerdings nur wenig Arbeit leisten und es ist daher wichtig, die Achse möglichst senkrecht zu stellen und für eine leichte Drehung derselben durch eine metallene Spitze in einem Achathütchen als Lager Sorge zu tragen. Doch gelangt man bei einiger Sorgfalt bald dahin, sie in regelmässigen Betrieb zu bringen und darin zu erhalten.

Eine sehr einfache Art des Rührens ist schliesslich die durch einen Luftstrom. Man leitet Luft in grossen Blasen durch die zu bewegende Flüssigkeitsmasse und erzielt so eine recht wirksame Durchmischung. Den Luftstrom entnimmt man, wenn eine Anlage für komprimirte Luft nicht vorhanden ist, am bequemsten einem Wassertrommelgebläse. Es liegt in der Natur der Sache, dass bei höheren Temperaturen wegen der starken Verdampfung dieses Verfahren weniger anwendbar ist als bei niederen.

Kleine Motoren. Für die meisten Thermostaten sowie für zahlreiche andere Zwecke ist eine mechanische Vorrichtung erforderlich, welche andauernd kreisförmige oder hinundhergehende Bewegungen ausführt, wobei es in den meisten Fällen nicht sowohl auf erhebliche Arbeitsleistungen, als auf andauernde Thätigkeit und leichte Inbetriebsetzung ankommt. Von solchen sind im Laboratorium verwendbar: Gewichts-, Wasser-, Heissluft- und elektromagnetische Motoren.

Einen sehr einfachen mechanischen Motor erhält man durch Benutzung des Gehwerkes einer ausser Kurs gesetzten, möglichst starken Wanduhr, indem man an die verlängerte Achse des Steigrades eine Kurbel oder ein Excenter befestigt. Um für einen langsamen Gang erforderliche Hemmung zu erzielen, habe ich mit der Kurbel eine Stange verbunden, mittelst deren ein Kolben in einem Cylinder auf und ab bewegt wird; der Kolben schliesst nicht vollständig und in den Cylinder wird Glycerin oder schwerflüssiges Oel gegossen. Da durch die Kurbel die Kolbenstange hin und her geneigt wird, so macht man den Cylinder um eine der Kurbelachse parallele Achse beweglich. Bei der Bewegung der Kurbel und sonach des Kolbens muss das Oel abwechselnd über und unter den Kolben treten und man ermittelt leicht die Verhältnisse zwischen Kolbenspielraum, Hubhöhe und Zähigkeit der Füllung, welche die gewünschte Geschwindigkeit ergeben. Die erzielte Bewegung ist

keine gleichförmige, sondern (in den beiden todten Punkten des Kolbens) eine ruckweise, was für viele Zwecke, insbesondere Umrühren bei thermochemischen Arbeiten, ein Vortheil ist.

Für geringe Arbeitsleistungen dienen Turbinen, wie sie in bequem aufstellbarer Form von Raabe konstruirt und in den meisten Apparatenhandlungen für 10 bis 12 Mk. käuflich sind. Die Turbine besteht aus einem in einem Gehäuse untergebrachten Schaufelrade, welches durch einen Wasserstrahl angetrieben wird; ausserhalb des Gehäuses ist an der Achse eine Schnurrolle angebracht, von welcher mittelst einer übergelegten Schnur ohne Ende der Antrieb übertragen wird. Man wählt eine recht weiche Schnur, um möglichst wenig Arbeit zu verlieren und sorgt für irgend eine einfache Vorrichtung zum Nachspannen.

Viel erheblichere Leistungen erzielt man mittelst der von Schmidt in Zürich konstruirten Kolbenmotoren, deren Anwendung indessen nur dort praktisch ist, wo ein starker Druck (über 5 Atm.) in der Wasserleitung vorhanden ist. Für das Laboratorium kommen sie daher relativ selten in Betracht.

In letzter Zeit habe ich zu mancherlei Zwecken kleine Heissluftmotoren angewendet, welche von Heinrici in Zwickau für etwa 40 Mk. geliefert werden und mittelst eines kleinen Flämmchens in andauerndem Betrieb erhalten werden können. Sie drehen sich drei bis fünf Mal in der Sekunde und geben bei der erforderlichen Umsetzung auf langsameres Tempo genügend Arbeit ab, um kleinere Rührwellen u. dergl. im Betrieb zu halten. Da man im Allgemeinen Gas (oder eine Spirituslampe) eher zur Hand hat, als Druckwasser nebst Ableitung, so lassen sich diese Motoren, deren Arbeit und Dauerhaftigkeit zu loben sind, in sehr mannigfaltiger Weise verwenden.

Sehr brauchbar und mannigfaltig in ihren Anwendungen sind endlich kleine elektromagnetische Motoren. Hat man den Anschluss an eine elektrische Centrale, so lassen sich solche Motoren mit grosser Leichtigkeit in Betrieb setzen. In vielen Fällen wird es zweckmässiger sein, sie unmittelbar durch Akkumulatoren zu bethätigen, wodurch man unabhängiger von vorhandenen Leitungen wird. Der Betrieb mit gewöhnlichen galvanischen Elementen ist dagegen überaus umständlich und kostspielig.

Sechstes Kapitel.

Glasblasen.

Allgemeines. Für den Physikochemiker, dessen Apparate häufig erst während der Arbeit ihre geeignete Form annehmen, ist der Besitz einiger Fertigkeit im Glasblasen unentbehrlich. Die wichtigsten Handgriffe dabei seien daher kurz mitgetheilt.

Als Brenner dient wohl überall die Leuchtgas-Gebläselampe, die man in geeigneten Formen im Handel findet. Sie soll eine Verschiebung des inneren Luft- und des äusseren Gasrohres gegen einander in ihrer gemeinsamen Längsachse gestatten; fallen die Mündungen beider Röhren nahe zusammen, so erhält man eine spitze Flamme, wird die äussere Röhre verlängert (oder die innere zurückgezogen), so entsteht eine breitere Brauseflamme. Man benutzt je nach der Grösse des zu erhitzenden Stückes die eine oder die andere. Für die Bearbeitung schwer schmelzbaren Glases lässt sich die Temperatur sehr durch eine grosse Holzkohle steigern, die man hinter die Flamme bringt.

Den Luftstrom erzeugt man entweder durch einen Blasebalg mit Fussbetrieb oder ein Wassertrommelgebläse. Ersterer pflegt unter dem Blasetisch ständig angebracht zu sein.

Wo kein Gas vorhanden ist, kann man sich einer Weingeistlampe mit breitem Docht bedienen. Als Brennmaterial kann auch sehr gut Gasolin (leichtflüchtiges Petroleum) verwendet werden.

Das Glas wird fast ausschliesslich in Form von Röhren verwendet, von denen man sich einen geeigneten Vorrath beschafft. Sie müssen beim Aufbewahren flach aufliegen, da sie beim Hohlliegen auf die Dauer krumm werden.

Alles Glas muss langsam angewärmt werden, um so langsamer und vorsichtiger, je weiter und namentlich je dickwandiger die Röhre ist. Man benutzt zuerst die nicht angeblasene, russende Flamme und entfernt von Zeit zu Zeit das Glas auf einige Augenblicke aus derselben, um dem Temperaturausgleich Zeit zu gewähren. Beim Erwärmen am Ende springen die Röhren weit leichter, als wenn sie entfernt vom Ende erhitzt werden. *Beim Anwärmen ist das Rohr ununterbrochen und regelmässig um seine Achse zu drehen. Diese Regel gilt allgemein für die Handhabung des Glases in der Flamme,* wo nicht besondere Umstände eine

Ausnahme erheischen. Ist das Stück fertig, so muss man, nachdem es aus der Flamme entfernt ist, nochmals hineinblasen, damit es im Augenblick des Festwerdens einen Ueberdruck von innen hat. Ein so behandeltes Stück springt später viel weniger leicht, als eines, das seine letzte Form durch die freiwillige Gestaltänderung in Folge der Oberflächenspannung und Schwere in der Flamme erhalten hat. Um bequem blasen zu können, bringt man, wenn es irgend angeht, an dem Stück einen längeren Gummischlauch an, den man in den Mund nimmt.

Röhren schneiden. Röhren bis 8 mm weit werden zerschnitten, indem man sie mit dem Glasmesser an der beabsichtigten Stelle spaltet und sie dann so in beide Hände nimmt, dass die zusammentreffenden Daumen dem Spalt gegenüber liegen. Ein kurzes, kräftiges Durchbiegen bringt dann eine ebene Trennung hervor. Sehr dünnwandige Röhren können auf diese Art nicht zerschnitten werden. Als Glasmesser dient am besten eine dreikantige Feile (man kann eine stumpf gewordene benutzen), deren Zähne man völlig abschleift, so dass die Kanten scharfe, geradlinige Schneiden bilden. Solche Glasmesser halten, namentlich wenn man eine gute Feile verwendet hat, ihre Schärfe sehr viel besser, als die gewöhnlichen käuflichen und lassen sich durch Nachschleifen leicht wieder brauchbar machen. Das Glasmesser soll nicht, wie Anfänger es regelmässig thun, mit sägender Bewegung, sondern durch Aufdrücken und Abrollen auf der Röhre unter ganz geringem Ziehen benutzt werden, denn seine Aufgabe ist nicht, das Glas zu kratzen, sondern es zu spalten.

Zuweilen sind Röhren an Stücken so kurz abzuschneiden, dass man nicht bequem brechen kann. Dann kann man sich helfen, indem man an der Stelle mit dem Glasmesser einen Spalt macht, an einen Glasfaden einen Tropfen Glas schmilzt und den glühenden Tropfen mit ruhiger und sicherer Bewegung auf den Spalt setzt, worauf alsbald das Abspringen erfolgt.

Weitere und stärkere Röhren werden, nachdem der Spalt gemacht ist, mit zwei Wällen von nassem Filtrirpapier versehen, zwischen denen etwa 2 mm Raum ist. Man dreht die so vorgerichtete Röhre um ihre Achse, indem man die Spitzflamme auf die Fuge richtet; nach einigen Augenblicken setzt sich der Spalt plötzlich durch den ganzen Querschnitt fort und die Röhre springt völlig eben auseinander (Beckmann).

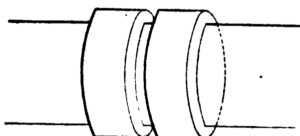


Fig. 48.

Dünnwandige Röhren lassen sich mit der **Sprengkohle** trennen, mittelst deren man den mit dem Glasmesser gemachten Spalt in gewünschter Richtung fortführt. Das erste Weitergehen des Spaltes erfolgt meist etwas plötzlich; man muss die Kohle ein Stückchen in der gewünschten Richtung über dem Spalt hin- und herführen, und kann die Wirkung durch augenblickliches Betupfen der eben mit der Kohle erhitzten Stelle mit dem nassen Finger beschleunigen. Ist die Röhre sehr weit, so ist es zweckmässig, sich den Weg, den der Spalt nehmen soll, mit Tinte oder Kreide vorzuzeichnen, da man sonst leicht schief absprengt. Die gebrauchte Kohle wird mit der glühenden Spitze in Sand oder in eine einseitig geschlossene Glasröhre gesteckt, die nur etwas weiter ist als die Kohle dick ist, wo sie verlöscht.

Ebenso dient die Sprengkohle, um einem Kolben mit ausgebrochenem Rande wieder eine gute Mündung zu geben. Man führt einen vorhandenen oder erzeugten Riss erst längs dem Halse um mindestens 0,5 cm abwärts, und lenkt ihn dann rechtwinklig ab, um ihn um den Hals zu führen. Beim letzten Millimeter will der Spalt fast nie der Sprengkohle folgen; man muss dann die Stücke mit der Hand auseinander brechen.

Die Schnittränder der Röhren müssen stets durch Erwärmen in der Flamme abgerundet werden, wenn sie zu irgend welchen Apparaten gehören; sie zerschneiden sonst die Gummischläuche und die Finger.

Röhren schliessen. Schmale Röhren lässt man einfach durch Erhitzen des Endes unter stetem Drehen zusammenfallen. Etwas weitere Röhren werden, wenn sie geschlossen werden sollen, an der fraglichen Stelle nicht abgeschnitten, sondern ausgezogen. Man bringt das ausgezogene Ende nochmals bei *a* in die Flamme (drehen!), zieht wiederum ab, und erwärmt nun das ganze Ende in der Brauseflamme, indem man die Röhre zeitweilig aus der Flamme nimmt, und sie etwas aufbläst, bis der Verschluss schön halbkugelförmig und von gleicher Dicke wie die Röhrenwand ist.

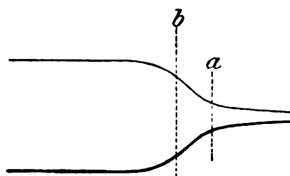


Fig. 49.

Viel schwieriger ist ein ebener Boden zu machen. Man verfährt wie oben, erhitzt aber weiter den dünn gehaltenen Boden bis *b*, wobei er sich eben zieht. Hierbei ist besonders regelmässig zu drehen, da sonst der Boden schief wird. Zum Schluss setzt man das Rohr mit dem Boden auf eine ebene Holzkohle und bläst unter

schwachem Aufdrücken hinein. Man muss dann sorgfältig durch Behandlung mit der nicht angeblasenen Flamme kühlen, trotzdem erhält ein solcher Verschluss leicht beim Erkalten Sprünge, so dass man ihn nur anwendet, wenn er aus bestimmten Gründen nöthig ist.

Zum vorübergehenden Schliessen von Röhren, die aufgeblasen werden sollen, hält man sich Korkstopfen vorräthig, wobei die mit dem Korkbohrer erhaltenen dünnen Cylinder gute Dienste leisten.

Röhren ausziehen. Die Röhre wird an der gewünschten Stelle unter stetem Drehen erhitzt, bis sie weich geworden ist, aus der Flamme entfernt und ausgezogen. Je nach dem Grad der vorgängigen Erweichung und der Schnelligkeit des Ausziehens werden die Wände mehr oder weniger dünn. Meist wird von Anfängern darin gefehlt, dass sie das Glas nicht lange genug erhitzen und nicht hinlänglich sich verdicken lassen, so dass die ausgezogenen Theile zu dünnwandig werden. Man erhitzt, wenn eine Spitze gemacht werden soll, wie bei Pipetten u. dergl., bis eine erhebliche Verdickung der Glaswand eingetreten ist, und zieht nur langsam ein kurzes Stück auseinander, worauf man erkalten lässt und abschneidet. Soll dagegen das Rohr verschlossen werden, so zieht man schnell aus, damit sich nicht zu viel Glas anhäuft, das man später entfernen müsste.

Kugeln blasen. Am Ende einer Röhre erhält man eine Kugel, wenn man sie verschliesst (S. 81), in geeigneter Länge erwärmt, und vorsichtig aufbläst. Das Aufblasen hat ausserhalb der Flamme unter fortgesetztem Drehen zu erfolgen; für grössere Kugeln bläst man zuerst eine dickwandige kleinere, erwärmt diese von Neuem möglichst gleichförmig und stellt dann die gewünschte Grösse her.

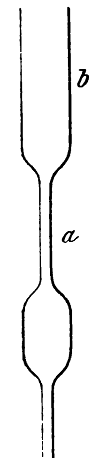


Fig. 50.

Um die Schwanzkügelchen für Dampfdichtebestimmungen zu blasen, benutzt man ein schmales Rohr, das man zunächst an zwei Stellen auszieht, zwischen denen man die erforderliche Glasmasse stehen lässt, Fig. 50. Diese wird dann weich gemacht und aufgeblasen, worauf bei *a* abgeschmolzen wird. Die Röhre ist dann zur Herstellung weiterer Kügelchen wieder bei *b* auszuziehen, und so fort.

Ist eine Kugel inmitten einer Röhre zu blasen, so verschliesst man sie an einem Ende, erwärmt die fragliche Stelle, und schiebt durch Zusammendrücken in der Rohrachse so viel Glas unter zeitweiligem schwachem Aufblasen zusammen, als für die Kugel erforderlich ist, die man ausserhalb der Flamme unter stetem Drehen aufbläst. Auch hier führt man das

Aufblasen zweckmässig stufenweise aus. Es ist für den Anfänger schwierig, die weich gewordene Röhre so mit beiden Händen zu regieren, dass die Achse gerade bleibt und beide Theile nicht gegen einander verdreht werden, während sie umlaufen.

Röhren zusammensetzen. Man beginnt seine Uebungen mit dem Zusammensetzen gleich weiter Röhren, indem man die eine am Ende verschliesst, darauf die beiden zusammenzusetzenden Enden recht weich macht, sie ausserhalb der Flamme mit einem sicheren Druck vereinigt, und unter schwachem Aufblasen auseinander zieht. Ist man geübt, so sind auf diese Weise die Röhren in einer Operation verbunden. Der Anfänger wird es meist nöthig finden, die Verbindungsstelle nochmals ins Feuer zu bringen, und sie nach dem Erweichen wieder unter Aufblasen etwas auseinander zu ziehen. Ist die Stelle zu dünnwandig geworden, so lässt man sie unter schwachem Zusammenschieben und Aufblasen sich verdicken. Stetes Drehen ist unbedingt nothwendig.

Sind Röhren von verschiedener Weite zu verbinden, so lässt man die weitere zusammenfallen, bis die Oeffnung der der engeren entspricht, und setzt wie oben die erweichten Theile unter Aufblasen und Auseinanderziehen zusammen. Dies Verfahren wird angewendet, wenn das weite Rohr dünnwandig und das enge stärker im Fleisch ist, wie z. B. bei Pipetten. Man kann, wenn das enge Rohr sehr schmal ist, dieses zuerst erweitern, indem man eine kleine starkwandige Kugel daran bläst, und deren äusseren Theil durch Erhitzen und starkes Aufblasen entfernt, so dass man eine Form wie Fig. 51 erhält.

Ist das weitere Rohr sehr viel weiter, oder starkwandig, so zieht man es zu der Weite des engeren Rohres aus, indem man durch Zusammenfallenlassen dafür sorgt, dass die Wände des ausgezogenen Theiles hinreichend stark im Fleische bleiben. Der ausgezogene Theil wird dann an passender Stelle durchgeschnitten und wie oben mit der anderen Röhre verbunden.

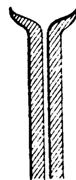

Fig. 51.


Fig. 52.

Kapillaren, die mit anderen Röhren verbunden werden sollen, müssen stets am Ende zu einer Kugel aufgeblasen werden, die man zerbricht, so dass ein einigermassen regelmässiger Rand stehen bleibt, wie Fig. 52 im Durchschnitt zeigt.

Zuweilen sind ausgedehnte Apparate mit einander zu verlöthen, die man nicht frei gegen einander bewegen kann. Man

lässt dann die zu verbindenden Röhren unter schwachem Druck stumpf gegen einander stossen (die Enden müssen frisch abgeschnitten sein!) und führt die Spitzflamme langsam um die Fuge in dem Masse herum, als sie sich vereinigt. Zum Schluss erwärmt man noch einmal den ganzen Umfang und bläst den etwas zusammengefallenen Theil schwach auf, wobei man ganz wenig auseinander zieht.

T-Röhren. Verbindungen in T-Form stellt man her, indem man zunächst die zu verbindenden Röhren einseitig verschliesst und die Stelle der einen, welche den Ansatz erhalten soll, unter der Spitzflamme erwärmt. Hierbei wird in die Röhre geblasen (ein angesetzter Gummischlauch ist dafür sehr bequem), so dass in dem Augenblicke, wo die Stelle weich ist, auch ein Loch entsteht. Je nachdem die anzusetzende Röhre weiter oder enger ist, bläst man schwächer oder stärker, und nimmt eine grössere oder kleinere Flamme, womit sich die Grösse des Loches leicht regeln lässt.

Nun werden gleichzeitig die zusammenzusetzenden Theile weich gemacht, durch einen kurzen Druck verbunden und unter Aufblasen etwas auseinander gezogen. Hat man den Handgriff gelernt, so ist die Verbindung alsbald fertig; dazu ist erforderlich, dass das Glas recht heiss war, und man schnell und sicher verfährt. Der Anfänger wird meist Wülste und Falten gemacht haben. Man bessert sie aus, indem man die Spitzflamme auf die fehlerhaften Stellen richtet, sie weich macht, ausbläst, und wieder zu der gewünschten Form zusammenfallen lässt. Man setzt dies fort, bis nirgend mehr eine Falte oder ein Wulst vorhanden ist, wobei man namentlich die beiden einspringenden Ecken erweicht und erweitert. In der Fig. 53 zeigt *a* die richtige, *b* die fehlerhafte Form, welch letztere unfehlbar über kurz oder lang einen Sprung erhält. Alles dies muss in einem Zuge ausgeführt werden, ohne das Stück erkalten zu lassen, da es sonst beim neuen Erwärmen springt. Zum Schluss wird die ganze Fuge schwach erweicht und leicht aufgeblasen.

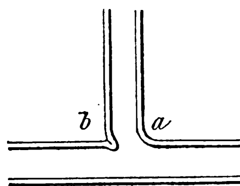


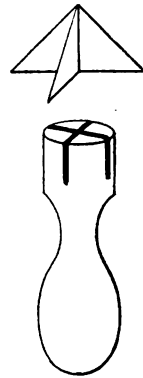
Fig. 53.

Röhren biegen. Röhren bis zu 5 mm werden am besten der Länge nach in die Flamme eines Schlitzbrenners gebracht, und unter Drehen erwärmt, bis sie sich unter ihrem eigenen Gewicht biegen. Sollen scharfe Ecken gemacht werden, so muss man die Röhren im Gebläse erwärmen, und unter Hineinblasen biegen. Ebenso verfährt man mit weiteren Röhren. Weite dünnwandige

Röhren gut zu biegen ist eine schwierige Aufgabe, an die sich der Anfänger nicht leicht wagen wird; man bedarf dazu einer grossen Flamme, muss ein längeres Stück vorsichtig und gleichförmig weich machen, und biegt unter schwachem Hineinblasen.

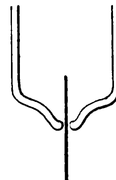
Die Bunsenflamme taugt gar nicht zum Röhrenbiegen; da ihr äusserer Mantel viel heisser ist, als das Innere, wird die Röhre an zwei etwas entfernten Stellen weicher, als dazwischen und man erhält unregelmässige Formen.

Ränder umlegen. Weitere Röhren, die mit Stopfen verschlossen werden sollen, Probirgläser, Kolbenhälse u. dergl. erhalten zur Verstärkung einen ausgelegten Rand. Man erweicht das Röhrenende unter stetem Drehen und bringt dann den Rand mit einem stumpf kegelförmigen Stück Holzkohle hervor, das man drehend in das erweichte Ende setzt. Statt der Holzkohle kann man auch ein Werkzeug benutzen, das folgendermassen hergerichtet wird. Ein quadratisches dünnes Messingblech von 4—5 cm Seite wird so gefaltet, dass seine beiden Diagonalen die vier pyramidalen Kanten der beistehenden Form bilden, während die Ränder unten in Kreuzform liegen. Das gefaltete Blech wird in den kreuzförmigen Sägeschnitt eines Holzgriffes gesteckt und das Werkzeug ist fertig. Doch erfordert seine Anwendung mehr Geschicklichkeit, als die der kegelförmigen Holzkohle.


Fig. 54.

Platindrähte einschmelzen. In den meisten Fällen wird am Ende einer Röhre ein Platindraht durchzuführen sein. Man zieht die Röhre aus, schneidet sie kurz ab, lässt die Ränder etwas in der Flamme zusammenfallen, so dass man eben noch den Draht durch das nachbleibende Loch schieben kann, Fig. 55, bringt den Draht in seine Lage und erhitzt die zu löthende Stelle und den Draht, bis sich das Glas um das Platin schliesst. Ist dies gelungen, so bläst man zur Beendigung der Arbeit wie immer schwach auf.

Es ist wesentlich darauf zu achten, dass Glas und Platin sich überall unter nahezu rechten Winkeln begegnen; dann ist man gegen späteres Springen am sichersten. Stellen, wie Fig. 56 bei *a*, geben meist Anlass zu Rissen.


Fig. 55.

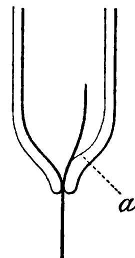


Fig. 56.

Sicherer geht man bei Anwendung von „Schmelzglas". Es ist

ein bleihaltiges Glas [1]), von zäher Beschaffenheit, welches sich sowohl mit Platin, wie mit gewöhnlichem Glase gut verbindet. Man verfährt wie angegeben, lässt aber die Oeffnung 1—2 mm weit, umgiebt dann den Platindraht an der einzuschmelzenden Stelle mit einem Tropfen Schmelzglas, schiebt ihn durch die Oeffnung, bis diese vom Tropfen gedeckt wird, Fig. 57, und erhitzt, bis die Verbindung hergestellt ist. Schliesslich wird etwas aufgeblasen.

Etwas schwieriger ist ein Platindraht durch eine Röhrenwand zu führen. Man macht die fragliche Stelle recht heiss, klebt ein heisses Stückchen Thermometerrohr oder auch starken Platindraht an, und zieht zu einer dickwandigen Kapillare aus, die man ziemlich kurz abschneidet, und wie oben beschrieben weiter behandelt. Fig. 58 zeigt das Verfahren mit Schmelzglas. Zum Schluss ist schwaches Aufblasen nicht zu vergessen.

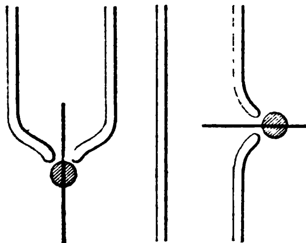


Fig. 57. Fig. 58.

Platin schweissen und löthen.

Elektroden in Voltametern und ähnlichen Apparaten bestehen aus Platinplatten mit angesetztem Draht. Um beide zu verbinden, legt man auf den Blasetisch ein als Ambos dienendes glattes Stück Eisen, steckt den Draht durch einige im Blech angebrachte Löcher, so dass er sich in richtiger Lage befindet, hält das Ganze 1/2 cm hoch über den Ambos und erhitzt, einen leichten Hammer mit blanker Bahn in der Rechten, mit dem Gebläse bis zur Weissgluth. Ist diese erreicht, so giebt man einen kurzen, geschickten Schlag, worauf Draht und Blech vereinigt sind. Man schlägt nur einmal, und nicht zu stark, da sonst der Draht zu sehr abgeflacht wird, und leicht abbricht.

Zur Sicherheit kann man die Stelle mit Gold verlöthen. Man bringt ein kleines Schnitzelchen reines Gold (kein kupferhaltiges Münzgold) an die Fuge, eine Spur Borax dazu, und erhitzt im Gebläse von der anderen Seite. Im Augenblick, wo man das Fliessen des Lothes sieht, hört man mit dem Erhitzen auf.

---

1) Vom Glasbläser Götze, Leipzig, zu beziehen.

Siebentes Kapitel.

Druckmessungen.

Manometer. Drucke in Gasen oder Flüssigkeiten werden gewöhnlich bei geringeren Beträgen durch den hydrostatischen Gegendruck hd einer geeigneten Flüssigkeit gemessen, wodurch das Verfahren auf die Bestimmung einer Länge, der Höhe h und der Dichte d der Flüssigkeit zurückgeführt ist. Die Bestimmung von d fällt fort, wenn man eine Flüssigkeit von bekannter Dichte, wie Wasser oder Quecksilber, anwendet. Die erforderlichen Apparate, welche allgemein die Gestalt einer Röhre nebst kommunicirendem Gefäss haben (welches eine parallele Röhre sein kann), heissen Manometer.

Um kleine Drucke zu messen, benutzt man Flüssigkeiten von geringem specifischen Gewicht. Wasser ist zur Manometerflüssigkeit schlecht geeignet, da es eine hohe und gegen Spuren von Verunreinigungen äusserst empfindliche Oberflächenspannung hat; man wird es nur benutzen, wo es auf weniger genaue Messungen ankommt, und andere Gründe dafür sprechen. Viel geeigneter ist Olivenöl, welches keinen messbaren Dampfdruck und eine kleine, konstante Oberflächenspannung besitzt; etwas unbequem ist seine starke Wärmeausdehnung, die man berücksichtigen muss. In Fällen, wo die innere Reibung des Olivenöls zu gross ist, insbesondere bei der Anwendung enger Röhren, dient das viel leichter bewegliche Petroleum.

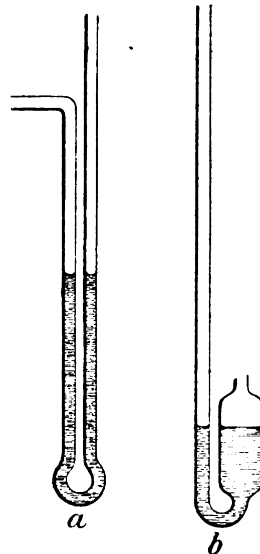


Fig. 59.

Die Empfindlichkeit der Manometer in Bezug auf die Längenablesung lässt sich steigern, wenn man die Röhre statt senkrecht in schräger Lage anordnet. Ist α der Winkel, welchen die Röhre mit dem Horizont bildet, so ist der Druck $p = hd \sin \alpha$. Solche Manometer wird man immer, der guten Ablesung wegen, aus ziemlich engen Röhren von 1 bis 2 mm Weite herstellen; als Flüssigkeit eignet sich in diesem Falle für etwas

schnellere Bewegungen Petroleum. Aendern sich die Drucke sehr langsam, so kann auch Oel dienen.

Die gebräuchlichste und theoretisch einfachste Form des Manometers ist die eines zweischenkligen Rohres *a* mit möglichst nahe neben einander liegenden Schenkeln. Wo es sich nur um relative Bestimmungen handelt, dient oft bequemer das Gefässmanometer *b* mit einem engen und einem weiten Schenkel. Letztere Form kommt namentlich bei den schräg liegenden Manometern in Anwendung.

Quecksilber hat als Manometerflüssigkeit den sehr grossen Vortheil, dass es Gase nicht in messbaren Mengen absorbirt. Da es rund 15mal schwerer ist als Oel oder Petroleum, so dient es für grössere Drucke, bis zu einigen Atmosphären. Die Oberflächenspannung ist sehr bedeutend, und von Verunreinigungen sehr abhängig, so dass man für genauere Messungen die Manometerröhren nicht wohl enger als 6 oder 7 mm nehmen darf. Die Höhe des Meniskus ist veränderlich, so dass man für genauere Korrektion diese neben dem Durchmesser der Röhre bestimmen muss. Ich entnehme Kohlrauschs Leitfaden die nachstehende Tabelle für diese Korrektion.

Kapillardepression des Quecksilbers.

Interpolirt nach Mendelejeff und Gutkowsky.

Durchmesser	Höhe des Meniscus in mm							
	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
4	0,83	1,22	1,54	1,98	2,37			
5	0,47	0,65	0,86	1,19	1,45	1,80		
6	0,27	0,41	0,56	0,78	0,98	1,21	1,43	
7	0,18	0,28	0.40	0,53	0,67	0,82	0,97	1,13
8		0,20	0,29	0,38	0,46	0,56	0,65	0,77
9		0,15	0,21	0,28	0,33	0,40	0,46	0,52
10			0,15	0,20	0,25	0,29	0,33	0,37
11			0,10	0,14	0,18	0,21	0,24	0,27
12			0,07	0,10	0,13	0,15	0,18	0,19
13			0,04	0,07	0,10	0,12	0,13	0,14

Ablesen von Quecksilberhöhen. Die gebräuchliche Methode, Höhenunterschiede von Quecksilbersäulen mittelst des Kathetometers abzulesen, ist sehr unzweckmässig, da durch die weite Trennung des Objektes und des Massstabes ein übermässig grosser Einfluss der parallaktischen Fehler entsteht; dieser muss durch eine besondere Sorgfalt im Bau und in der Behandlung des Instrumentes

ausgeglichen werden. Sehr viel zweckmässiger ist die namentlich von Bunsen eingeführte Methode, die Röhren, welche das Quecksilber enthalten, selbst mit einer aufgeätzten Millimetertheilung zu versehen; es genügt dann eine ganz rohe Horizontalstellung des Ablesefernrohres, um den parallaktischen Fehler auf einen unmerklich kleinen Werth zu bringen. Die Theilung wird am besten mit einem Gemenge von Zinnober, Alkohol und etwas Schellackfirniss eingerieben.

Noch bequemer ist in vielen Fällen die nachstehende Methode, welche ich bei Gelegenheit von Dampfdruckmessungen in mehreren neben einander stehenden verbundenen Röhren erfand. Man stellt sich eine Millimetertheilung auf einem genügend langen Streifen von starkem Spiegelglas her, und hängt diesen vor der Röhre mit der Quecksilbersäule derart senkrecht auf, dass die Theilung nach der Röhre zu gerichtet ist, und dieselbe beinahe berührt. Handelt es sich um mehrere Röhren neben einander, so kann man den Spiegelglasstreifen hinlänglich breit, und die Theilstriche hinlänglich lang nehmen, um alle Ablesungen an demselben machen zu können; besser aber ist es, für jede Röhre einen besonderen Massstab zu benutzen. Um diese erforderlichenfalls auf einander zu beziehen, stellt man in den Röhren gleichen Druck her (z. B. indem man sie alle oben öffnet) und macht entsprechende Ablesungen. Natürlich muss dafür gesorgt sein, dass die Skalen hernach ihre gegenseitige Stellung nicht ändern, was durch Befestigen an einem gemeinsamen Träger nicht schwer zu erreichen ist.

In manchen Fällen ist die Höhe einer Quecksilbersäule über der Oberfläche desselben in einem grösseren Gefäss (einer Quecksilberwanne) zu ermitteln. Meist werden die Wannen für solche Zwecke mit Spiegelscheiben versehen, und man visirt durch diese nach der Theilung auf der Röhre, eine Operation, deren Unbequemlichkeit jeder empfunden hat, welcher sie auszuführen versucht hat.

Gay-Lussac hat die Messung dadurch erleichtert, dass er eine beiderseits zugespitzte Schraube von genau bekannter Länge in ihrer an der Quecksilberwanne befestigten Mutter so lange heben oder senken lässt, bis ihre untere Spitze das Quecksilber der Wanne oben berührt, was an der Vereinigung dieser Spitze mit ihrem Spiegelbilde sehr scharf zu erkennen ist. Man misst dann mit dem Kathetometer (für dessen Anwendung dieses Verfahren erfunden wurde) den Höhenunterschied zwischen der Quecksilbersäule und

der oberen Schraubenspitze, und hat zu diesem nur noch die bekannte Länge der Schraube zu addiren, um die Gesammthöhe der Quecksilbersäule über dem Spiegel in der Wanne zu erhalten.

Dieses Verfahren habe ich dadurch bequemer gestaltet, dass ich die Schraube durch einen Schwimmer ersetzte, wodurch die Einstellung wegfällt. Eine passend (etwa flach hufeisenförmig) gestaltete Platte aus beliebigem Material, welches keinen Einfluss auf das Quecksilber hat und keinen Formänderungen an der Luft unterworfen ist, trägt ein senkrechtes dünnes Glasplättchen, welches in passender Höhe (2—3 cm) mit einem horizontalen Strich versehen ist. Man bestimmt ein für allemal die Höhe des Striches über dem Spiegel des Quecksilbers, auf welchem der Schwimmer sich befindet. Hat die Röhre eine Theilung, so ist später nur der Schwimmer so an die Rohrtheilung zu bringen, dass der horizontale Strich desselben mit dieser in unmittelbare Berührung kommt, um eine bequeme und genaue Ablesung ausführen zu können.

Benutzt man die oben (S. 89) beschriebene Methode mit dem getheilten Glasstreifen, so kann man denselben in der Verlängerung seiner Mittellinie unten mit einer abwärts gerichteten Spitze versehen, und ihn so befestigen, dass er eine feine Verschiebung in der Vertikalen gestattet. Im Uebrigen wird wie bei der Gay-Lussac'schen Schraube verfahren. Die Entfernung zwischen der Spitze und dem Anfangspunkt der Theilung wird auf der Theilmaschine bestimmt.

Es liegt nahe das vorher angegebene Verfahren mit dem Schwimmer auch auf diesen Fall auszudehnen, d. h. eine gläserne Skala auf einen Schwimmer zu setzen. Doch dürfte diese Anordnung nur bei geringen Höhen, vielleicht bis zu 10 cm, gute Dienste leisten, da längere Skalen sehr breite Schwimmer erfordern würden, um genügend stabil zu sein. Versucht habe ich die Methode noch nicht, und kann daher nichts näheres über sie mittheilen.

Befindet sich auf der Röhre eine eingeätzte Theilung, so ist bei sehr genauen Ablesungen auch zu beachten, dass in unmittelbarer Nähe der geätzten Striche, deren vergrösserter Querschnitt beistehend (Fig. 60) gezeichnet ist, eine Ablenkung des Lichtes durch Brechung stattfindet, welche die Ablesung fälscht. In solchen Fällen stellt man die Röhre so, dass die Theilstriche nur über das halbe Gesichtsfeld reichen, so dass man durch die unverändert gebliebenen Gebiete des Glases die Einstellung des Okularfadens im Fernrohr vornehmen kann (Fig. 61). Der entsprechende Fehler kann einige

Zehntel-Millimeter betragen. Der gleiche Umstand ist bei Anwendung einer vorgehängten Glasskala zu beachten.

Vakuum-Manometer. Ein Manometer, welches an die freie Luft mündet, ist den Schwankungen des Luftdruckes ausgesetzt, welche unter Umständen bedenklich ins Gewicht fallen können. Quecksilbermanometer können hievon unabhängig gemacht werden, wenn man über der drückenden Quecksilbersäule einen luftleeren Raum schafft, nur müssen sie entsprechend länger gemacht werden. Da das Auskochen solcher Röhren mit Quecksilber eine ziemlich schwierige Arbeit ist, so kann man es umgehen, indem man am oberen Ende einen Hahn anbringt, durch den man Luftblasen hinausdrängen kann. Unter dem Hahn schliesst man eine Kammer von 3 bis 5 ccm Inhalt gegen die übrige Röhre durch eine ziemlich enge Kapillare, in die nöthigenfalls noch ein Glassplitter gesteckt wird, ab, und sorgt dafür, dass, nachdem bei geöffnetem Hahn die Luft durch nachdrängendes Quecksilber ausgetrieben ist, beim Senken des Quecksilbers dieses in der Kapillare abreisst, so dass in der Kammer noch genügend Quecksilber verbleibt, um einen Verschluss des Manometers gegen den Hahn zu bilden. (Fig. 62 a. f. S.) Wenn dann wegen Undichtigkeit des letzteren Luft nachdringt, so schützt das Quecksilber in der Kammer das Manometer gegen das Eindringen derselben. Ist schliesslich der Ueberdruck so gross geworden, dass das Quecksilber durch die Kapillare gedrückt wird, so ist sein Verschwinden aus der Schutzkammer ein Zeichen, dass das Manometer von neuem in der angegebenen Weise luftfrei gemacht werden muss.

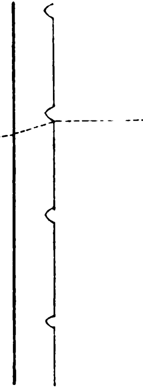


Fig. 60.

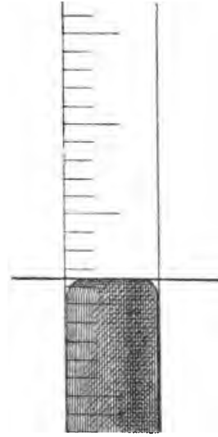


Fig. 61.

Die gleiche Einrichtung kann natürlich auch für Barometer benutzt werden.

Eine sehr bequeme Einrichtung bei Quecksilbermanometern ist die bewegliche Verbindung beider Schenkel durch einen Gummischlauch, welche das Gebiet der Anwendbarkeit sehr erweitert. Es ist für die meisten Fälle zweckmässig, den Schlauch recht eng, nur einige Millimeter weit zu nehmen; er bedarf dann, wenn man ihn

etwas starkwandig nimmt, bis fast zu einer Atmosphäre inneren Druckes keiner Umhüllung. Ist eine solche nöthig, so dient ein Schlauch aus der Länge nach zusammengenähtem Leinenband, oder bei weiteren Röhren wohl auch ein schlauchförmiger Lampendocht. Die Röhre muss aus schwarzem, schwefelfreiem Kautschuk gewählt werden, da sonst das Quecksilber verschmiert wird. Nöthigenfalls kann der Schlauch durch Auskochen mit Kali- oder Natronlauge schwefelfrei gemacht werden. Bei der Herstellung des Apparates hat man Sorge zu tragen, dass das Schlauchstück abwärts angebracht wird, nicht horizontal, wodurch schädliche Zerrungen entstehen. Die Befestigung des übergestreiften Schlauches nebst Hülle geschieht am bequemsten mit besponnenem Kupferdraht. Gegen Zusammendrückung von aussen schützt ein in den Schlauch geschobener, schraubenförmig aufgewickelter Draht. Bei engen Schläuchen reicht man einfacher mit zwei neben einander eingeschobenen geraden Drähten aus, welche allenfalls um einander gewunden sein mögen. Wo Quecksilber hinkommt, nimmt man weich geglühten Eisendraht, anderenfalls, etwaigen Rostens wegen, Kupferdraht. Unnöthig werden diese Hilfsmittel, wenn man die Schläuche hinlänglich dickwandig wählt.

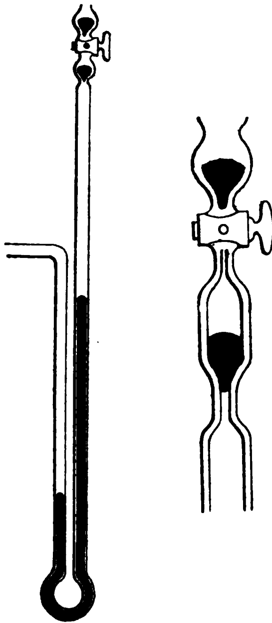


Fig. 62.

Barometer. Eine besondere Art von Vakuum-Manometern stellen die Barometer dar, welche zur Messung des allgemeinen Luftdruckes dienen. Auf ihre Herstellung und Ablesung finden die vorstehend auseinandergesetzten Punkte gleichfalls Anwendung. Im Laboratorium werden gewöhnlich Barometer verwendet, welche eine Theilung in Millimeter auf Glas tragen. Sehr häufig ist diese von der Mitte aus nach beiden Seiten hin beziffert, so dass man die untere Ablesung von oben nach unten zählen muss, während die obere von unten nach oben gerechnet wird; der Barometerstand ist dann gleich der Summe beider Ablesungen.

Zur Vermeidung der Parallaxe wird man mit einem kleinen, verschiebbaren Fernrohr ablesen und dabei die Zehntel-Millimeter schätzen. Die Ablesung muss für die Aenderungen im specifischen Gewicht des Quecksilbers, sowie für die der Skalenlänge durch die

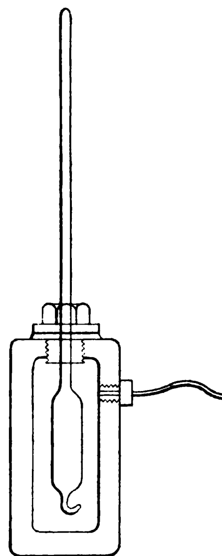
Temperatur korrigirt werden. Für die im Zimmer vorkommenden Temperaturen ist der Ausdehnungskoefficient des Quecksilbers gleich 0.0001813 zu setzen; ist β der Ausdehnungskoefficient des Massstabes, und ist dieser bei 0^0 richtig, so ist der auf 0^0 reduzirte Barometerstand B_0 gleich

$$B_0 = B(1 - (0.0001813 - \beta)\, t)$$

wo B der bei t^0 abgelesene Barometerstand ist. Der Ausdehnungskoefficient β ist für gewöhnliches Glas gleich 0.000009 bis 0.000010 zu setzen, für Messing gleich 0.00002, für Stahl gleich 0.000012.

In vielen Fällen erscheint der zu messende Druck als der Unterschied des (mit dem Barometer zu bestimmenden) äusseren Luftdruckes und des Druckes einer Quecksilbersäule, welche den Raum, in welchem der Druck zu messen ist, abschliesst. Alsdann gehen in das Resultat die Fehler von vier Ablesungen, je zwei an jeder der beiden Quecksilberhöhen, ein. Man kann diese Zahl auf die Hälfte einschränken, wenn man das Barometer in dasselbe Quecksilbergefäss bringt, in welchem die andere Quecksilbersäule steht. Alsdann erhält man wieder ein Vakuum-Manometer (S. 91), über welches das Erforderliche bereits gesagt ist.

Höhere Drucke. Quecksilbermanometer lassen sich ohne besondere Umständlichkeit nur bis zu einigen Atmosphären benutzen, da weiterhin die zu messenden Quecksilbersäulen eine unbequeme Höhe annehmen. Um stärkere Drucke zu messen, bedient man sich entweder der Volumänderung der Gase, oder der Formänderung elastischer Hohlkörper.


Fig. 63.

Luftmanometer für höhere Drucke haben im Allgemeinen die in Fig. 63 angegebene Form. Das Manometer besteht aus einer getheilten, starkwandigen Glasröhre, an welche ein weiteres Gefäss angeschlossen ist, das unten in ein gekrümmtes Ansatzstück ausläuft. Der untere Theil dieses Glasapparates wird mittelst einer übergekitteten Schraube in einen eisernen, mit Quecksilber gefüllten Cylinder gesetzt, von dem eine stählerne Kapillare zu den Apparaten weiter führt, deren Druck gemessen werden soll.

Um das Manometer in Stand zu setzen, kalibrirt man zunächst die Röhre, bestimmt dann durch Auswägen mit Quecksilber das Volum des weiten Gefässes im Verhältniss zu dem eines Skalen-

theiles und füllt das Manometer mit trockenem Wasserstoff. Bei allen diesen Arbeiten ist das oben zu einer Spitze ausgezogene Manometer offen. Es wird dann zugeschmolzen und gleichzeitig mit seinem unteren Theil in das Quecksilber des eisernen Gefässes gesetzt, wobei man den Barometer- und Thermometerstand notirt. Nach dem sorgfältigen Verschrauben ist das Manometer gebrauchsfertig.

Je nach dem Druckgebiet, in welchem Messungen gemacht werden sollen, hat man das Verhältniss zwischen dem Volum der Röhre und dem des Gefässes zu wählen. Auch ist es zweckmässig, die Röhre an ihrem oberen Ende etwas zu erweitern, so dass bei den höchsten zu messenden Drucken das Quecksilber eben in die Nähe der Erweiterung gelangt; man kann dadurch das Manometer viel kürzer gestalten.

Als Füllung des Manometers dient trockener Wasserstoff, dessen Volumverhältnisse von Regnault, Amagat u. A. genau untersucht worden sind. Man berechnet aus der Ablesung des Quecksilbers im Manometer das Volum v, auf welches das Gesammtvolum V des Wasserstoffs zusammengepresst ist; das Verhältniss beider gäbe den Druck in Einheiten des beim Zuschmelzen des Manometers herrschenden Druckes B, falls das Boyle'sche Gesetz gültig wäre. Wir hätten demnach $p = \frac{VB}{v}$ wo p in gleichem Masse (z. B. cm Quecksilber) erscheint, wie B gemessen ist.

Wegen der Abweichung der Gase vom Boyle'schen Gesetz ist noch eine Korrektur anzubringen, welche beim Wasserstoff eine besonders einfache Gestalt annimmt. Für dieses Gas gilt nämlich in grosser Annäherung die Gleichung $p(v-b) = BV$, wo b eine von der Temperatur wesentlich unabhängige Konstante ist. Reducirt man das Anfangsvolum V auf den Druck von 76 cm Quecksilber und nennt dieses Volum V_0, so gilt, wenn der Druck in Atmosphären gleich 76 cm Quecksilber gemessen wird, für die Berechnung des Druckes p aus dem gemessenen Volum v die Formel

$$p = \frac{1}{\frac{v}{V_0} - 0.000662} \text{ Atmosphären.}$$

Vorausgesetzt ist, dass die Messung bei derselben Temperatur geschieht, wie die Bestimmungen von V_0.

Was den Einfluss der Temperatur anlangt, so ist er ziemlich verwickelt und es ist daher am besten, immer bei derselben Tem-

peratur (z. B. 20°) zu arbeiten, bei welcher das Manometer hergestellt worden ist. Es ist dies um so leichter zu erreichen, als man jedenfalls für einigermassen genaue Messungen das Manometer mit einem Wassermantel umgeben wird, um seine Temperatur konstant zu halten und sicher bestimmen zu können. Ein solcher Mantel, am bequemsten in der Form eines Liebig'schen Kühlers, durch welchen man Wasser von der gewünschten Temperatur fliessen lässt, ist auch bei der Herstellung anzuwenden.

Bei der Berechnung des durch die Kapillarröhre übertragenen Druckes hat man darauf Rücksicht zu nehmen, dass in dem Manometer das Quecksilber höher steht, als im eisernen Cylinder und dessen hydrostatischen Druck hinzuzufügen.

Federmanometer. Viel bequemer im Gebrauch, aber auch weniger genau als die Gasmanometer sind die auf elastischer Formänderung beruhenden Federmanometer. Es sind dies ring- oder halbkreisförmig gestaltete Hohlkörper aus elastischem Metall; a aus Neusilber für geringere, b aus Stahl für starke Drucke. Wird auf das Innere solcher Körper (das am besten mit Paraffinöl gefüllt ist, damit der Eintritt ätzender Gase vermieden wird) ein Druck ausgeübt, so strecken sie sich und das freie Ende macht eine Bewegung, welche dem Druck annähernd proportional ist. Gewöhnlich wird diese Bewegung durch Zahn und Trieb auf einen Zeiger übertragen, dessen todter Gang durch eine kleine Gegenfeder aufgehoben wird. Diese zwar bequeme aber ziemlich grobe Ablesung kann im Laboratorium durch einen längeren Zeiger ersetzt werden, dessen Stellung zu einer festen Skala mit beliebiger Genauigkeit mittelst Lupe oder Mikroskop bestimmt werden kann. Oder man befestigt am Zeiger eine kleine Skala und liest deren Lage zum Kreuzfaden im Okular des Mikroskops ab; wird an Stelle des Kreuzfadens ein Mikrometer im Okular verwendet, so kann die Genauigkeit noch weiter gesteigert werden.

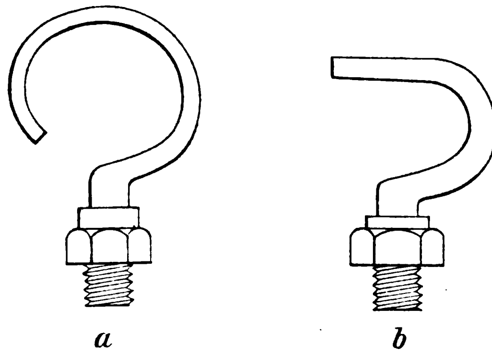


Fig. 64.

Weniger bequem wegen der Nothwendigkeit eines sehr festen Aufbaues, aber wohl noch empfindlicher ist die Ablesung mit Fern-

rohr und Skala, indem man am freien Ende des Manometers einen Spiegel befestigt und dessen Lagenänderungen in der Weise abliest, dass man das Spiegelbild einer entfernt aufgestellten Skala mit dem Fernrohr beobachtet. Zur Kontrolle der gegenseitigen Lage von Spiegel und Skala befestigt man am Körper des Instruments einen festen Spiegel neben dem beweglichen.

Im Allgemeinen ist es nicht zweckmässig, die Genauigkeit in der Ablesung der Federmanometer zu weit zu treiben. Infolge der elastischen Nachwirkung kommt die Feder, nachdem sie einen Druck erfahren hat, nach der Aufhebung des Druckes nicht ganz auf ihren Anfangspunkt zurück. Hierdurch wird in die Ablesungen eine Unsicherheit gebracht, welche eine weitergehende Genauigkeit illusorisch macht. Für jedes Federmanometer muss die Beziehung zwischen Ablesung und Druck experimentell ermittelt werden. Man benutzt dazu hydrostatische oder Gasmanometer und bestimmt eine hinreichend grosse Anzahl Punkte, um die zwischen ihnen liegenden Werthe graphisch oder rechnerisch interpoliren zu können. Bei dieser Gelegenheit erfährt man auch, indem man die Bestimmungen einmal bei steigenden, das andere Mal bei abnehmenden Drucken ausführt, den Betrag der elastischen Nachwirkung.

Kolbenmanometer. Nach dem Prinzip der hydraulischen Presse kann man für hohe Drucke sehr brauchbare Manometer herstellen, welche den Druck in Gewichtseinheiten zu bestimmen gestatten. Ein solches Manometer besteht aus einem sorgfältig abgedrehten Cylinder, welcher gut passend in die Bohrung eines Hohlkörpers eingeschliffen ist, der auf einem Dreifuss mit Stellschrauben angebracht ist. Der Cylinder trägt an seinem oberen Ende eine kreisförmige Platte, auf welche die Gewichte gelegt werden. Man füllt den Hohlkörper mit schwerflüssigem Oel (flüssigem Paraffin oder schwerem Maschinen-Schmieröl), setzt den Cylinder mit seiner Platte ein und belastet letztere bis zu dem beabsichtigten Betrage. Die Belastung muss sorgfältig centrirt werden, so dass ihr Schwerpunkt in die senkrecht stehende Achse des Cylinders fällt. Um dies zu erleichtern, ist zweckmässig die Platte mit eingedrehten Kreisen zu versehen. Die richtige Lage der Belastung erkennt man

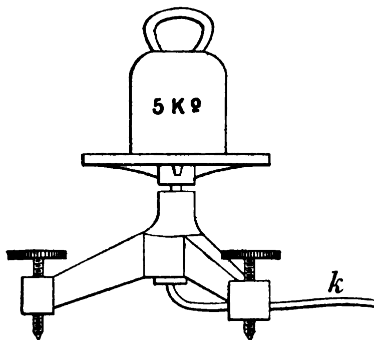


Fig. 65.

daran, dass der Cylinder um seine Achse frei drehbar wird und in keiner Weise klemmt. Dann führt man den Druck mittelst der kupfernen oder stählernen Kapillare *k* zu; in dem Augenblick, wo der dem Gewicht entsprechende Druck erreicht ist, wird der Cylinder gehoben und führt gewöhnlich eine kleine Drehbewegung aus.

Der Druck *p* wird in Atmosphären nach der Formel

$$p = \frac{G}{1033\, q}$$

berechnet, wo *g* das Gewicht (Cylinder, Platte und Auflagegewicht) in Grammen, *q* der Querschnitt $\frac{1}{4}\pi d^2$ (d = der Durchmesser des Cylinders) in Centimeter ist und 1033 das Gewicht in *g* darstellt, welches auf 1 cm^2 wirkend den Druck einer Atmosphäre ergiebt. Auf die Aenderung dieser Grösse mit der Schwerekonstante wird in den seltensten Fällen Rücksicht zu nehmen sein.

Achtes Kapitel.

Volum und Dichte.

Allgemeines. Bestimmungen des Volums werden zu mancherlei Zwecken ausgeführt. In manchen Fällen, wie bei der Herstellung und Benutzung von Titrirflüssigkeiten, kommt es unmittelbar auf diese Grösse an; in anderen dient die Kenntniss des Volums zur Ableitung anderer Grössen, unter denen das specifische Volum und das specifische Gewicht oder die Dichte obenan stehen. Denn da von allen Eigenschaften der Materie das Gewicht (relativ) am unveränderlichsten ist, lässt sich der Betrag anderer Eigenschaften (soweit diese der Stoffmenge proportional sind) am vortheilhaftesten in Bezug auf die Einheit des Gewichts oder, was hier praktisch dasselbe ist, die Einheit der Masse definiren.

Als theoretische Volumeinheit gilt das Kubikcentimeter, ccm, der Raum eines Würfels, dessen Seite 1 cm lang ist. Es war bei dem Entwurf des metrischen Systems beabsichtigt, die Masseneinheit als die Masse von einem Kubikcentimeter Wasser bei 4^0 C. zu definiren und das Urkilogramm in Paris ist seinerzeit dieser Absicht gemäss hergestellt worden. Nachdem sich aber erwiesen hatte, dass der Vergleich zweier Kilogrammgewichte sich sehr viel genauer bewerkstelligen lässt, als die Ermittelung des definitionsgemässen

Gewichtes von einem Kubikdecimeter Wasser im Zustande der grössten Dichte, hat man sich entschlossen, das vorhandene Urkilogramm als die Gewichtsnorm anzusehen und auf die Definition mit Bezug auf die Längeneinheit zu verzichten. Immerhin ist aber die beabsichtigte Beziehung in jenem Urkilogramm mit einem solchen Grade von Genauigkeit verwirklicht worden, dass man für die meisten Zwecke sich an sie halten und als Kubikcentimeter den Raum von einem Gramm Wasser bei $+ 4^0$ C. bezeichnen kann. Der vorhandene Fehler überschreitet wahrscheinlich nicht 0.0001 des gesammten Werthes und fällt daher für die allermeisten Messungen ausser Betracht.

Für wissenschaftliche Volumbestimmungen bedient man sich daher so gut wie ausschliesslich des Raumes von 1 g Wasser von 4^0 als Volumeinheit und diese soll in Zukunft unter einem Kubikcentimeter verstanden werden.

Volummessung. Bestimmungen des Volums werden in Fällen, wo irgendwelche Genauigkeit erforderlich ist, stets auf solche des Gewichts übergeführt, indem man die zu messenden Räume mit einer passenden Flüssigkeit füllt, deren Gewicht bestimmt wird. Als Flüssigkeiten dienen so gut wie ausschliesslich Wasser und Quecksilber.

Beide haben ihre Vorzüge und Nachtheile. Wasser ist leicht genügend rein zu erhalten und es kostet keine grosse Mühe, Hohlräume mit Wasser völlig anzufüllen, da die Benetzung dabei hilfreich ist. Quecksilber ist schwieriger zu reinigen und benetzt die meisten Stoffe nicht. Wenn der zu messende Raum scharfe Winkel und Ecken hat, so hindert die starke Oberflächenspannung des Quecksilbers sehr die vollständige Ausfüllung. Dagegen gewährt das Quecksilber, da es nicht benetzt, die Möglichkeit, bestimmte Flüssigkeitsmengen abzumessen und zu übertragen, wodurch viele Volumbestimmungen erleichtert werden. Endlich ist das Quecksilber unentbehrlich bei der Ausmessung sehr kleiner Räume durch Gewicht, denn da es bei gleichem Volum 13.6 mal schwerer ist als Wasser, so werden die Wägungsfehler in entsprechendem Masse vermindert.

Bei derartigen Bestimmungen kann man in den seltensten Fällen bei 4^0 und im leeren Raum arbeiten und muss daher die unter gewöhnlichen Umständen gemachten Messungen reduziren.

Ueber das Volum des Wassers bei verschiedenen Temperaturen giebt die nachstehende, nach den Angaben von K. Scheel[1])

---

1) Wied. Ann. 47, 400. 1892.

umgerechnete Tabelle Auskunft. Sie bezieht sich auf die durch das Wasserstoffthermometer definirte Temperatur.

Temp.	Volum	Temp.	Volum
0^0	1.000126	16^0	1.001025
1	1.000070	17	1.001193
2	1.000030	18	1.001373
3	1.000007	19	1.001564
4	1.000000	20	1.001768
5	1.000008	21	1.001981
6	1.000031	22	1.002204
7	1.000069	23	1.002438
8	1.000122	24	1.002681
9	1.000188	25	1.002935
10	1.000269	26	1.003199
11	1.000363	27	1.003472
12	1.000470	28	1.003788
13	1.000590	29	1.004045
14	1.000722	30	1.004346
15	1.000867	31	1.004656

Bezeichnet man die Zahlen der vorstehenden Tabelle mit φ_t, so enthält ein Raum, welcher bei der Temperatur t das Gewicht von G Grammen Wasser fasst, φ_t G Volumeinheiten. Das Gewicht muss dabei auf den leeren Raum bezogen werden, wozu die Anleitung auf S. 46 zu benutzen ist.

Von Mohr ist seinerzeit als Volumeinheit das Volum von 1 g Wasser von $17{,}5^0$ C. mit Messinggewichten in der Luft gewogen, vorgeschlagen worden, und diese Mohr'sche Einheit wird bis heute bei der Herstellung massanalytischer Geräthe benutzt. Da ein scheinbares Gramm Wasser unter diesen Umständen gewogen 1.001.06 g beträgt, und das Volum um 0.00128 grösser ist, als bei 4^0, so ist die Mohr'sche Einheit das 1.00234-fache der wahren Einheit, d. h. ein Mohr'sches Liter ist um 2.3 ccm zu gross. Durch die im Gange befindliche Aichung der massanalytischen Geräthe wird diese Abweichung beseitigt werden, indem wahre ccm der Aichung zu Grunde gelegt werden sollen.

Wendet man Quecksilber an, so ist es von Wichtigkeit, reines Metall zu benutzen, um aus dem Gewicht das Volum berechnen zu können. Das Verhältniss zwischen den Gewichten gleicher Räume von Quecksilber und Wasser ist bei 0^0 gleich 13.5953, d. h. 1 g

Quecksilber nimmt den Raum von $\frac{1.000126}{13.5953} = 0.0073564$ ccm bei 0^0 ein. Der mittlere Ausdehnungskoefficient des Quecksilbers beträgt zwischen 0^0 und Zimmertemperatur 0.0001813. Ist daher H das auf den leeren Raum reduzirte Gewicht des Quecksilbers, welches bei t^0 einen Raum V ausfüllt, so beträgt dieser Raum

$$V = 0.0073564 \, (1 + 0.0001813 \, t) \, H.$$

Reinigung des Quecksilbers. Zur Reinigung schüttelt man das Quecksilber mit verdünnter Schwefelsäure kräftig durch, und setzt von Zeit zu Zeit einige Tropfen Kaliumbichromatlösung zu. Durch einen kräftigen Wasserstrahl wird dann das Metall abgespült; man trocknet es einigermassen mit Fliesspapier und lässt es dann in einem sehr feinen Strahle durch eine 60—100 cm hohe Schicht sechs- bis zehnprozentiger Salpetersäure fliessen, die in beistehend gezeichnetem Apparat enthalten ist.

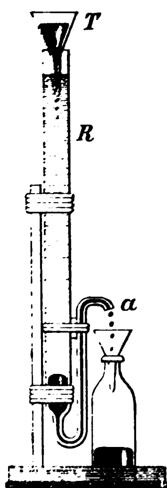


Fig. 66.

T ist ein zu einer feinen Spitze ausgezogener Trichter, aus welchem das Quecksilber in die Röhre *R* tritt. An diese ist unten ein dickwandiges Rohr von 1—2 mm Weite angeschmolzen und wie die Figur zeigt, gebogen; das Quecksilber sammelt sich im unteren Theile, die Tröpfchen vereinigen sich, und das Metall fliesst trocken bei *a* in demselben Masse ab, wie oben neues hinzukommt. Die Erhebung von *a* ist so zu bemessen, dass die Quecksilbersäule im weiteren Theil des Rohres mindestens 5 cm hoch steht, nachdem das Ganze mit der Säure gefüllt ist. Die Röhre ist mit Bindedraht an der Stange eines Stativs befestigt, dessen Bodenplatte mit einem erhöhten Rande versehen wird, um vorbeigelaufenes Quecksilber zusammen zu halten.

Geräthe zur Volumbestimmung. Zum Abmessen geringerer Flüssigkeitsmengen bis 100 ccm dienen Pipetten. Man benutze nur solche, welche einen mindestens 5 cm langen Schnabel haben (Fig. 67 a) und verwerfe unbedingt die Form mit kurzem Schnabel (Fig. 67 b), welche durch die an dem unteren Ende des Körpers aussen anhaftenden Flüssigkeitstropfen eine unkontrollirbare Fehlerquelle verursacht. Die oberen Enden der Pipetten lässt man bis zu einer Oeffnung von 1—2 mm Weite in der Flamme zusammenfallen.

Pipetten werden fast ausnahmelos auf Ausfluss benutzt, d. h. sie sind so graduirt, dass das angegebene Flüssigkeitsvolum austritt, wenn man sie bis zum Striche füllt, und auslaufen lässt. Dieses Volum hängt von der nachbleibenden Benetzung ab, und man muss, um möglichst genau zu messen, folgendes beachten. Wenn eine Pipette eine sehr grosse Ausflussöffnung besitzt, so dass ihr Inhalt schnell abfliesst, so ist die nachbleibende Benetzung erheblich und ziemlich veränderlich. Nimmt die Geschwindigkeit des Ausflusses ab, so wird auch die Benetzung geringer, und unterhalb einer bestimmten Geschwindigkeit erreicht die Benetzung ein weiter nur innerhalb enger Grenzen schwankendes Minimum. Erfahrungsmässig ist dieses Minimum sicher erreicht, wenn die Zeit des freiwilligen Ausflusses mindestens vierzig Sekunden beträgt. Man lässt daher die vom Verfertiger gewöhnlich zu weit gelieferte untere Oeffnung der Pipette in der Flamme zusammenfallen (wobei gleichzeitig eine erwünschte Verstärkung eintritt), bis diese Ausflusszeit erreicht ist.

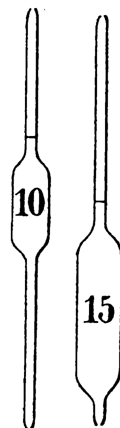


Fig. 67.

Ein zweiter Punkt ist die Beendigung des Auslaufens. Lässt man dieses mit frei in der Luft gehaltener Spitze erfolgen, so bleibt schliesslich ein Tropfen hängen, dessen Grösse von Zufälligkeiten abhängig ist. Der Tropfen wird kleiner, wenn man die Spitze der Pipette beim Auslaufen an die Gefässwand anlegt; seine Grösse hängt dann von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit ab. Die genauesten Ergebnisse erhält man, wenn man bei an die Gefässwand gelegter Spitze auslaufen lässt, und dann in die Pipette bläst, während die Spitze noch anliegt. Das Auslaufen pflegt dann so vollständig zu sein, als es sich in angemessener Zeit nur bewerkstelligen lässt.

Die Pipetten sind meist nicht mit Rücksicht auf diese Art der Behandlung graduirt. Man muss sie daher, bevor man sie in Gebrauch nimmt, mit Wasser auswägen und das gefundene Volum statt des nominellen in Rechnung bringen. Will man die der Aufschrift entsprechende runde Zahl genau haben, so ist es am zweckmässigsten, Pipetten ohne Strichmarke zu kaufen, und diese selbst zu bewirken. Man beginnt damit, die ungefähre Lage der Strichmarke zu ermitteln, klebt dann eine kleine Millimeterskala (ein Streifchen Millimeterpapier) an dieser Stelle an den Hals der Pipette und bestimmt zweimal ihren Inhalt von zwei Punkten des Halses aus, die um 10 mm von einander abstehen. Unter der zulässigen

Annahme, dass der Hals an dieser kurzen Strecke cylindrisch ist, kann man aus diesen beiden Wägungen den richtigen Ort der Marke finden. So sei bei einer Wägung einer 10 ccm-Pipette 10.032, bei der anderen 9.908 gefunden worden, so liegt die Marke um $\frac{10.032 - 10.000}{10.032 - 9.908} \times 10 = 2.6$ mm unterhalb der oberen Marke, oder 7.4 mm oberhalb der unteren. Die Marke wird so angebracht, dass der Strich *a* den Meniskus der Flüssigkeit von unten berührt (Fig. 68).

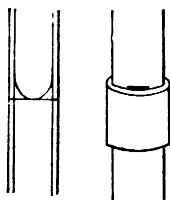


Fig. 68. Fig. 69.

Man führt den Strich in der Weise aus, dass man zunächst mit dem Schreibdiamanten an der berechneten Stelle eine kurze Marke macht, und nach Entfernung der Papierskala diese aus der Hand fortsetzt; als Führung kann man dabei ein um den Hals der Pipette gewickeltes Stück Papier mit geradlinig abgeschnittener Kante benutzen, welches man genau an die gemachte Marke festklebt. (Fig. 69.)



Fig. 70.

Während man für die Pipetten von 5 ccm und darüber hinaus die im Handel üblichen Formen gut benutzen kann, sind die 1 und 2 ccm-Pipetten für genaue Messungen unbrauchbar. Ich habe mich überzeugt, dass man mit Pipetten von diesem Inhalt bei einiger Sorgfalt auf 1 bis 2 mg Wasser genau messen kann, wenn sie geeignete Form haben, und stelle sie in der beistehend in halbe natürlicher Grösse abgebildeten Gestalt her. Der Schnabel der Pipette wird aus demselben Rohr gezogen, welches den Körper bildet, der Hals, der 1 bis 2 mm weit sein kann, wird angesetzt. Wesentlich ist, den Schnabel schlank, schwach kegelförmig verlaufend, aber nicht zu dünn im Glase zu halten; die Spitze wird durch ganz kurzes Erwärmen in der Flamme etwas eingezogen (wodurch sie sehr an Dauerhaftigkeit gewinnt) und so regulirt, dass der freiwillige Ausfluss des Inhaltes etwa eine Minute dauert. Bei diesen Pipetten ist die oben angegebene Behandlung mit Ausblasen, während die Spitze die Wand berührt, durchaus nothwendig, wenn man genaue Abmessungen erlangen will. Um ein Beispiel zu geben, erhielt ich bei aufeinanderfolgenden Messungen mittelst einer 1 ccm-Pipette: 0.9995, 0.9990, 0.9998, 0.9997.

Eine grosse Unbequemlichkeit an den Pipetten wie den anderen auf Ausfluss geaichten Massgefässen ist ihre Neigung, fettig zu werden, wodurch die regelmässige Benetzung aufhört. Ein sicheres

Mittel, solche Pipetten wieder in Ordnung zu bringen, ist eine Lösung von Kaliumpermanganat, mit der man sie anfüllt und über Nacht stehen lässt; das ausgeschiedene Superoxyd entfernt man von den Wänden durch eine angesäuerte Lösung von Natriumsulfit oder Eisenvitriol. Ebenso gut, aber insofern bequemer, als keine Nachbehandlung ausser Ausspülen nöthig ist, ist concentrirte Schwefelsäure mit etwas Kaliumdichromat.

Die meiste Schuld am Fettigwerden trägt das destillirte Wasser, welches fetthaltig wird, wenn die Dichtungen der Destillirblase und Dampfrohre, wie gewöhnlich, mit ölgetränkter Pappe bewirkt worden sind. Man soll bei Neuanschaffungen und Reparaturen streng darauf sehen, dass keine fetthaltigen Dichtungen angewendet werden, da man sonst wochenlang sich mit Fettspuren im destillirten Wasser zu plagen hat.

Pipetten bewahrt man am besten in Standcylindern auf, deren Boden mit Filtrirpapier bedeckt ist. Die in den Pipetten befindlichen Flüssigkeitsreste ziehen sich dann in das Papier, und man hat die Geräthe bald trocken. Man soll es sich zur Regel machen, jede Pipette, wenn sie nicht unmittelbar hernach für dieselbe Lösung gebraucht werden soll, sofort nach dem Gebrauch mit Wasser auszuspülen. Man erspart sich dadurch manche „unerklärliche“ Abweichung beim Experimentiren.

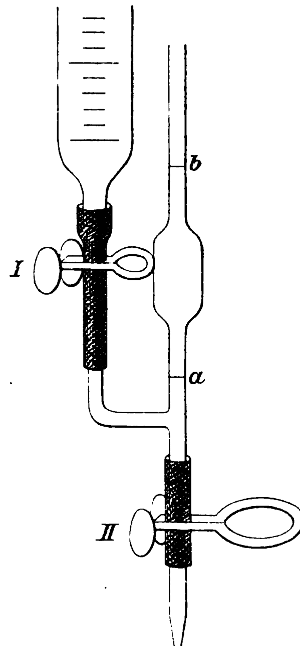


Fig 71.

Zur Abmessung beliebiger Flüssigkeitsvolume zwischen gegebenen Grenzen dienen getheilte cylindrische Röhren mit Hahn, Büretten. Die Ablesungen an ihnen sind wegen des grösseren Querschnittes weniger genau, als die an Pipetten.

In neuerer Zeit erhält man im Handel Büretten, welche so sorgfältig hergestellt sind, dass ihre Fehler innerhalb einiger Hundertstel ccm bleiben. Trotzdem ist es nothwendig, jede zu wissenschaftlichen Zwecken benutzte Bürette auf ihre Genauigkeit zu prüfen. Dies geschieht leicht und schnell vermittelst folgenden Apparates.

An Stelle der Ausflussspitze wird am unteren Ende der Bürette

die Kalibrirvorrichtung *ab* befestigt, welche wesentlich aus einer Pipette von 1 oder 2 ccm Inhalt (ich benutze ausschliesslich die letztere Grösse) zwischen den Marken *a* und *b* mit einem seitlich angesetzten Rohr besteht. Man füllt (nach sorgfältiger Entfettung!) die Bürette und sämmtliche Röhren blasenfrei mit Wasser, stellt dieses in der Bürette durch den Quetschhahn *I* auf den Nullstrich, durch den Quetschhahn *II* in der Pipette auf den Strich *a*, und lässt nun durch *I* soviel Wasser eintreten, bis es genau bei *b* steht. Die Ablesung an der Bürette wird notirt. Man lässt dann durch *II* genau bis *a* ausfliessen, füllt durch *I* wieder bis *b*, notirt die zweite Ablesung an der Bürette, und so fort, bis man zum untersten Theilstrich gelangt ist. Die Ablesungen an der Bürette geben dann unmittelbar die Stellen, an welchen der Inhalt derselben, vom Nullstrich ab gerechnet, genau die Werthe 2, 4, 6, 8 ... ccm hat, und die Korrektion dieser Stellen besteht in dem Unterschied zwischen dem Nominalwerth und dem abgelesenen. So sei beobachtet worden, 0, 1.98, 3.97, 5.99, 8.01, 8.04 etc., die Korrektionen sind dann folgeweise + 0.02, + 0.03, + 0.01, — 0,01, — 0,04 etc. Man schreibt diese Korrektionsgrössen auf einen schmalen Streifen steifen Papiers, welchen man beim Gebrauch so neben der Bürette befestigt, dass jede Korrektion an der richtigen Stelle steht. Jede abgelesene Zahl an der Bürette wird dann mit der zugehörigen Korrektion versehen, ehe man sie aufschreibt. Die zwischenliegenden Werthe werden einfach interpolirt.

Für unsere Zwecke dienen fast ausnahmelos Büretten von 20 bis 30 ccm Inhalt, die in Zehntel getheilt sind; die Hundertstel werden geschätzt. Die besten Ablesungen erhält man an Büretten, welche auf der Rückseite den von Schellbach angegebenen schwarzweissen Streifen tragen. Sie geben bei der Betrachtung in auffallendem Licht das beistehende Bild, und der Punkt *a*, wo der Strich scharf eingeschnürt ist, gestattet eine sehr bequeme und scharfe Ablesung, die durch die Parallaxe nur wenig beeinflusst wird. Ich benutze ausschliesslich solche Büretten.

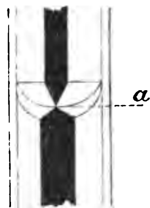


Fig. 72.

Büretten aus gewöhnlichem Glase liest man am besten gegen ein helles Fenster ab, wo der Meniskus schwarz auf hellem Grunde erscheint. Die Anwendung eines schwarzweissen Schirmes, den man hinter die Bürette hält, finde ich wenig rathsam, da die Lage des schwarzen Meniskus sehr von der des Hintergrundes abhängig ist. Um überhaupt die Parallaxe zu vermeiden, merkt man sich einen fernen Gegenstand in der Sehlinie, mit dem man bei der Ablesung den Meniskus zur ungefähren Deckung bringt.

Bei physiko-chemischen Arbeiten sind fast immer viele Messungen derselben Art anzustellen, deren Ausführung durch eine passende Aufstellung der Vorrichtung sehr erleichtert wird. Eine zweihalsige Flasche von 2 l Inhalt oder mehr trägt am mittleren Halse eine Messingfassung, durch welche die Bürette aufrecht erhalten wird. Durch den zweiten Hals geht eine bis auf den Boden der Flasche reichende Röhre, welche mit der Bürette, die unterhalb des letzten Theilstriches ein seitliches Ansatzröhrchen trägt, durch Gummischlauch und Quetschhahn verbunden ist. Oben ist die Bürette mit einem durchbohrten Pfropfen verschlossen, von dem durch Vermittelung eines kurzen Glasrohres ein schmaler Gummischlauch mit Mundstück herabhängt. Die Bürette wird durch Saugen am letzteren unter Handhabung des oberen Quetschhahns bis zum Nullpunkt gefüllt. Der mittlere Hals ist durch eine kurze, rechtwinklig gebogene Capillare, die in einem Pfropfen steckt, mit der Aussenluft in Verbindung. Die Verdunstung ist so geringfügig, dass sie auch nach Wochen und Monaten nicht messbar wird, nur muss nach jeder längeren Unterbrechung aus der Bürette eine Flüssigkeitsmenge von 5—10 ccm abgelassen werden, um etwaige Concentrationsänderungen an der Ausflussöffnung unschädlich zu machen. Beim Nichtgebrauch hält man am besten die Bürette bis über den Nullstrich mit der Flüssigkeit angefüllt.

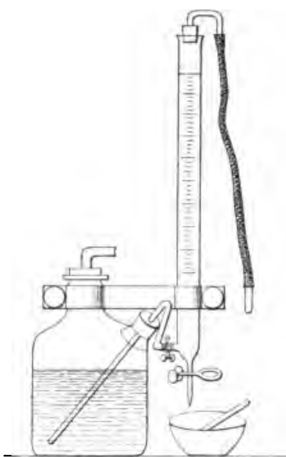


Fig. 73.

Hat man es mit Flüssigkeiten zu thun, welche gegen die Kohlensäure der Luft geschützt werden müssen (Kali, Barytwasser), so wird der mittlere Hals der Vorrathflasche sowie die Bürette mit einer Schutzröhre versehen, welche Natronkalk zwischen Wattepfropfen enthält. An der Bürette wird zweckmässig, um die Höhe des Aufbaues zu mindern, die Schutzröhre umgebogen und nach unten geführt. (Fig. 74.)

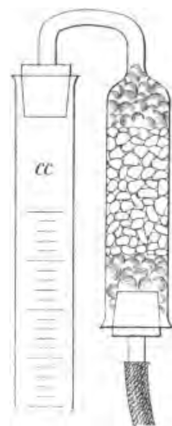


Fig. 74.

Bei Lösungen, wie Jod und Permanganat, welche nicht mit Kautschuk in Berührung kommen dürfen, wendet man Hahnbüretten an, und setzt einen Stutzen oberhalb des

Nullstriches an. Das Heberrohr kommt in den mittleren Hals und mündet durch einen Stopfen in die Bürette; an den Stutzen kommt der Gummischlauch zum Ansaugen der Flüssigkeit. Beim Jod ist es gut, sich durch ein eingeschaltetes, mit groben Stücken Thierkohle gefülltes Rohr zu schützen.

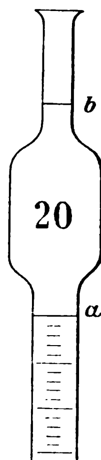


Fig. 75.

In manchen Fällen ist für eine einmalige Titration mehr Flüssigkeit erforderlich, als die Bürette fasst. Um das lästige nochmalige Füllen und Ablesen zu umgehen, wendet man alsdann Büretten an, welche oberhalb des Nullstriches den Körper einer Pipette von entsprechendem Inhalt tragen. Am oberen Theil giebt eine Marke b einen zweiten Nullpunkt an. Ich habe es bisher am besten gefunden, den oberen Theil 20 ccm gross zu nehmen, wenn die Bürette 25 ccm fasst. Je nachdem man in dem Gebiet 0 bis 25 oder in dem Gebiet 20 bis 45 ccm zu arbeiten hat, füllt man die Bürette bis a oder bis b an, und kann auf diese Weise ohne erhebliche Vermehrung der Länge den Umfang nahezu verdoppeln.

Getheilte Pipetten. Für manche Zwecke, namentlich schnelle Messungen von mässiger Genauigkeit, dienen getheilte Pipetten, die man kurz als Büretten mit angesetztem schmalem Hals und mit Auslaufspitze schreiben kann. Während die grösseren Formen bis 25 ccm kaum praktisch zu nennen sind, kann man häufig von kleinen, 1—2 ccm grossen Messpipetten, die in 0.01 oder 0.02 ccm getheilt sind, vortheilhaften Gebrauch machen. Die im Handel befindlichen müssen meist durch erneutes Ausziehen mit einer hinreichend schlanken und schmalen Ausflussspitze versehen werden, da diese nach der üblichen Herstellungsweise viel zu grob und dick für sauberes Arbeiten ist. Auch bedingt das gewöhnlich benutzte sehr dickwandige Rohr merkliche parallaktische Fehler. Bei häufigem Gebrauch solcher Pipetten wird man daher wohl thun, sich selbst welche durch Auswägen und Theilen einer geeigneten Röhre herzustellen, wobei man zweckentsprechendere Formen einhalten kann.

Messkolben und Cylinder. Der Messkolben bedient man sich meist bei der Herstellung von Lösungen vorgeschriebenen Volums. Sie fassen bis zu einer kreisförmigen Marke am Halse den angegebenen Inhalt und müssen vor der Anwendung durch Auswägen revidirt werden. Gewöhnlich findet man sie genügend genau.

Messkolben sollen für wissenschaftliche Zwecke niemals auf Ausguss benutzt werden, sondern stets auf Einguss. Soll ein bestimmtes Volum einer gegebenen Flüssigkeit abgemessen werden und ist der Kolben nicht trocken, so spült man ihn zwei Mal mit der Flüssigkeit aus. Gleiches gilt für Pipetten.

Cylinder dienen für ähnliche Zwecke wie Messkolben. Wegen der viel unschärferen Ablesung an der breiten Oberfläche sollen sie nicht als eigentliche Messinstrumente benutzt werden, sondern nur für rohe Bestimmungen, bei denen es auf mehrere Prozent Fehler nicht ankommt.

Spezifisches Gewicht und Volum. Das Verhältniss zwischen Raum und Masse, welches, je nachdem der erste auf die Einheit des zweiten bezogen wird oder umgekehrt, spezifisches Volum oder spezifisches Gewicht (richtiger spezifische Masse) genannt wird, erfordert zu seiner Ermittelung die Bestimmung zweier Grössen, der Masse und des Volums. Die Bestimmung des Verhältnisses kann auf dreierlei Weise eingerichtet werden: man bestimmt entweder die Masse eines bekannten Volums, oder man bestimmt das Volum einer gegebenen Masse, oder endlich man ermittelt an einem willkürlich gegebenen Objekt, sowohl die Masse, wie das Volum. Ein weiteres Prinzip der Eintheilung ergiebt sich aus dem Aggregatzustande des zu messenden Objektes, wonach dasselbe je nachdem es fest, flüssig oder gasförmig ist, verschiedene Methoden erfordert. Am leichtesten und genauesten gestaltet sich die Messung an Flüssigkeiten.

Pyknometer. Ermittelt man das Gewicht einer Flüssigkeit, welche einen Raum von bekannter Grösse ausfüllt, so kann man hieraus die gesuchte Grösse berechnen. Der bekannte Raum wird im Allgemeinen durch den Hohlraum eines Gefässes gebildet, welches man mit dem Namen Pyknometer zu bezeichnen pflegt. Sehr verbreitet ist eine unzweckmässige Form des Pyknometers (Fig. 76), welche ein Fläschchen mit eingeschliffenem, gewöhnlich durchbohrtem Stopfen darstellt, dessen Inhalt nach eingesetztem Stopfen den fraglichen als konstant angenommenen Raum darstellt. Da bei dem geringen Kegelwinkel des Stopfens, welcher zu gutem Schluss desselben nothwendig ist, ein geringes elastisches Nachgeben des Halses eine erhebliche Verschiebung des Stopfens in seiner Längsrichtung bedingt, so ist hierdurch eine erhebliche Fehlerquelle geschaffen, welche leicht

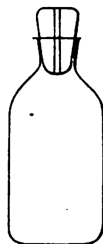


Fig. 76.

umgangen werden kann. Kopp hat[1]) zuerst den Stopfen durch eine Marke ersetzt, welche sich auf dem verengten Halse des Pyknometers befindet (Fig. 78). Man füllt das Kölbchen möglichst genau bis zur Marke mit der zu untersuchenden Flüssigkeit an, indem man die letzte Einstellung mittelst einer kapillaren Pipette (Fig. 79) besorgt, die aus einer ausgezogenen Glasröhre und einer Gummikappe besteht; in Ermangelung der letzteren dient ein durch ein kurzes Glasstäbchen verschlossener Gummischlauch. Der freie Theil des Pyknometers ist nach der Füllung sorgfältig mit Filtrirpapier zu reinigen.

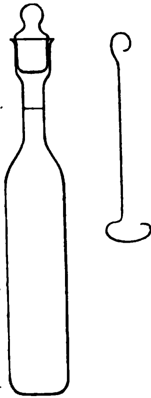


Fig. 77.

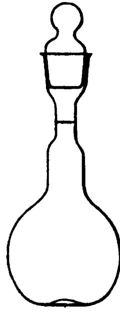


Fig. 78.

Hat man es mit leicht verdampfbaren Flüssigkeiten zu thun, so kann man das Instrument mit einem eingeschliffenen Stopfen versehen. In diesem Falle ist es gut, den freien Theil des Fläschchens klein zu machen.

Im Interesse des schnelleren Temperaturausgleiches ist es zweckmässiger, die Fläschchen cylindrisch, statt, wie üblich, kugelförmig zu gestalten (Fig. 77); sie werden mittelst eines passend gebogenen Drahthakens (aus Platin oder wohlfeiler aus Nickel) an die Waage gehängt.

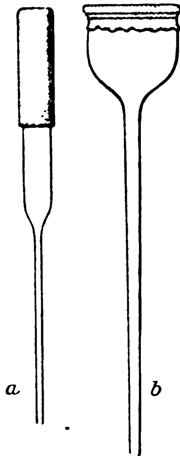


Fig. 79.

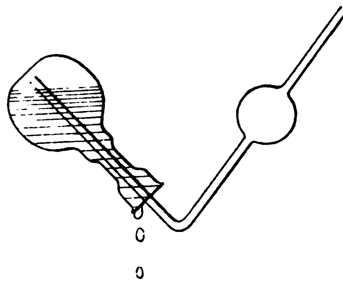


Fig 80.

Das Entleeren und Trocknen flaschenförmiger Pyknometer ist meist etwas unbequem, da man im Interesse der Genauigkeit den Hals gern etwas eng macht. Man erreicht den Zweck bequem mittels einer im Winkel gebogenen, schmalen Glasröhre, die etwas enger ist als der Hals des Pyknometers. Schiebt man dieses mit der Oeffnung nach unten über den kürzeren Schenkel der Röhre, so kann man durch Hineinblasen von Luft leicht den Flüssigkeitsinhalt austreiben. Ebenso entfernt man eingetragene Spülflüssigkeit.

[1]) Pogg, Anm. 72, 1. 1847.

Um das Pyknometer zu trocknen, saugt man oben an der Röhre, während man das Gefäss unter schnellen Drehungen um die Glasröhre als Achse in der Flamme erwärmt. Um nicht die heissen Dämpfe in den Mund zu bekommen, schaltet man entweder mittelst zweier Gummischläuche eine leere Flasche ein, oder besorgt das Saugen durch einen Aspirator oder eine Wasserluftpumpe. Die Röhre wird immer heiss; um sie handhaben zu können, schiebt man einen oder zwei durchbohrte Korke oder Stückchen Gummischlauch über den längeren Schenkel.

Der Methode des Fläschchens haften auch in ihrer zuletzt geschilderten Gestalt noch einige Unzweckmässigkeiten an, welche durch die Vorrichtungen von Sprengel und Mendelejew beseitigt werden. Der Apparat von Sprengel (Fig. 81) besteht aus einem U-Rohr, welches beiderseits in rechtwinklig gebogene, starkwandige Röhren von etwa 0.1 cm lichter Weite ausläuft; die eine derselben ist bei *b* in eine starke Spitze ausgezogen, die andere trägt bei *a* eine Marke. Der Apparat wird gefüllt, indem man ihn in umgekehrter Stellung mit dem Arm *a* in die Flüssigkeit taucht und bei *b* eine Luftverdünnung hervorruft. Hat er sich zur Hälfte (bis zur Biegung) gefüllt, so muss er wieder in aufrechte Stellung gebracht werden, worauf die Füllung beendet wird.

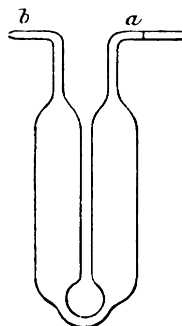


Fig. 81.

Das konstante Volum des Apparates reicht von der Spitze *b* bis zur Marke *a*. Steht die Flüssigkeit über *a* hinaus, so berührt man *b* mit einem Röllchen Filtrirpapier, worauf alsbald der Meniskus sich nach *a* hin in Bewegung setzt; im richtigen Augenblicke wird das Röllchen entfernt, und die Einstellung ist ausgeführt. Hat man zu viel Flüssigkeit entfernt, so berührt man *a* mit einem Tropfen derselben mittelst eines Glasstabes; alsbald zieht sich die Flüssigkeit hinein, und der Meniskus wandert nach aussen. Es ist am besten, etwas zu viel Flüssigkeit eintreten zu lassen, und die Einstellung wieder durch Absaugen vorzunehmen, damit der Meniskus stets dieselbe Gestalt annimmt.

Das Sprengel'sche Pyknometer gehört zu den genauesten derartigen Apparaten; mit einem Instrument von etwa 25 ccm Inhalt kann man Bestimmungen ausführen, deren wahrscheinlicher Fehler etwa $\pm$ 0.00002 beträgt. Nur hat es in seiner ursprünglichen Gestalt die Unbequemlichkeit, dass es beim Füllen im richtigen

Augenblicke umgewendet werden muss. Besser ist daher die von mir[1]) angegebene Gestalt (Fig. 82), welche die Füllung in schräg aufrechter Stellung, die nicht geändert zu werden braucht, gestattet. Den erforderlichen Unterdruck stellt man sich bequem mittelst einer etwa litergrossen Flasche her, auf welche ein T-Rohr gesetzt wird; dieses trägt einerseits einen längeren engen Gummischlauch, der über *b* zu schieben ist, andererseits einen kurzen Gummischlauch nebst Quetschhahn. Ein einmaliges Saugen genügt, um den zur schnellen Füllung mehrerer Pyknometer ausreichenden Unterdruck zu erzeugen.

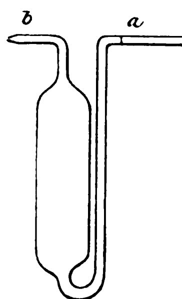
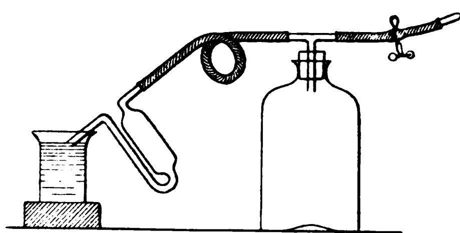


Fig. 82.

Je nach der angestellten Genauigkeit macht man die Apparate grösser oder kleiner; für sehr exakte Messungen bin ich bis zu 30 ccm hinauf, für solche von mittlerer Genauigkeit (± 0.0001) auf 5 ccm herabgegangen. Einer Vergrösserung der Genauigkeit wird eine Grenze weniger durch die Wägungsfehler als durch die der Temperatur gesetzt; könnte man letztere vermeiden, so würden Pyknometer von 200 g Inhalt eine Genauigkeit bis ± 0.000002 oder 0.000003 erreichen lassen.


Fig. 83.

Die Apparate nach Sprengel haben vor den Fläschchen den grossen Vorzug der leichten Füllung, Entleerung und Reinigung. Zu letzterem Zweck spült man nach dem Aussaugen oder Ausblasen der Flüssigkeit (die stets durch den weiteren Arm *a* gehen soll) einige Male mit Wasser nach und erwärmt das Pyknometer, während ein schneller Luftstrom durchgesogen wird, durch stetiges Hin- und Herbewegen hoch über einer Flamme; das Trocknen erfolgt so in wenigen Minuten.

Bei sehr genauen Bestimmungen hat man darauf zu achten, dass das Glas, wenn es durch die Wärme ausgedehnt war, sein ursprüngliches Volum beim Erkalten nicht alsbald wieder annimmt. Da wegen des schnellen Trocknens eine Erwärmung nicht wohl zu umgehen ist, so machte man es sich zur Regel, diese Erwärmung kurze Zeit (einige Stunden) vor jedem Gebrauch vorzunehmen.

---

[1]) Journ. f. pr. Ch. **16**, 396. 1877.

Gegen diese Massregel lässt sich mit Recht einwenden, dass das Volum eines bei Zimmertemperatur verbleibenden Glasgefässes um so unveränderlicher wird, je länger das Glas vor grösseren Temperaturwechseln bewahrt geblieben war. Es ist also prinzipiell jedenfalls sicherer, die Erwärmung zu vermeiden; die Reinigung und Trocknung des Pyknometers kann dann durch folgeweise Anwendung von Wasser, Alkohol und Aether geschehen, welch letzterer durch einen Luftstrom sehr schnell zum Verdampfen gebracht werden kann. Jedoch ist hierbei grosse Vorsicht erforderlich, da nicht frisch destillirter Aether nur zu leicht merkliche Rückstände beim Verdampfen hinterlässt.

Das Pyknometer von Mendelejew ist dem von Sprengel ähnlich, nur sind die beiden Arme am oberen Ende eines cylindrischen Gefässes angebracht, und ein Thermometer ist mit diesem so verschmolzen, dass seine Kugel sich im Innern des Pyknometers befindet. Nach den vom Erfinder mitgetheilten Ergebnissen giebt das Instrument nicht genauere Resultate, als ein Sprengel'sches Pyknometer von gleichem Inhalt; es hat dabei den Nachtheil, dass es viel kostspieliger ist und dass das eingeschmolzene Thermometer nur schwierig und etwas unsicher auf seinen Nullpunkt untersucht und mit einem Normalthermometer verglichen werden kann.

Wägung von Glasgefässen. Glas ist ein Material, welches je nach der vorangegangenen Behandlung merklich verschiedenes Gewicht zeigen kann. Denn es ist an seiner Oberfläche mit einer Schicht absorbirten Wassers bedeckt, welches einen äusserst geringen Dampfdruck hat, bei höherer Temperatur aber fortgeht; je nachdem man das Glas mit dieser Wasserschicht oder ohne dieselbe wägt, erhält man verschiedene Zahlen.

Nach meinen Erfahrungen erhält man die übereinstimmendsten Wägungen, wenn man das Glas, bevor es auf die Waage gebracht wird, befeuchtet und mit weichen Leintüchern abtrocknet; man bringt es somit mit dem Maximum der Wasserschicht zur Wägung. Nur in solchen Fällen, wo diese Behandlung ausgeschlossen ist, soll man von dieser Regel abgehen; natürlich muss man stets, da das Glas meist als Gefäss für einen Stoff dient, dessen Gewicht aus dem Unterschiede des leeren und des gefüllten Gefässes ermittelt werden soll, beide Wägungen nach gleicher Vorbehandlung des Glases ausführen.

Dichtebestimmung mit der Pipette. Sehr schnelle Bestimmungen, die auf 0.001 genau sind, lassen sich mittelst einer

Pipette von 1 ccm Inhalt, welche mit fast kapillaren Röhren versehen ist, ausführen. Man füllt sie durch Ansaugen bis zur Marke und bringt sie mittelst eines aus Draht gebogenen Trägers (Fig. 84) auf die Waage. Der Kapillardruck verhindert völlig ein Ausfliessen, wenn die Spitze abgetrocknet ist. Hat man sich ein für allemal eine Tara hergestellt, welche gleich dem Gewicht der leeren Pipette nebst ihrem Träger ist, so ergiebt die erforderliche Zulage alsbald unmittelbar das gesuchte spezifische Gewicht.



Fig. 84.

Hydrostatische Waage. Das stets gleiche Flüssigkeitsvolum lässt sich ferner noch durch Eintauchen eines Körpers in die Flüssigkeit zur Wägung bringen, indem man entweder den Tauchkörper mit der Waage befestigt, und seinen Gewichtsverlust in der Flüssigkeit bestimmt, oder indem man die Flüssigkeit auf der Waage ins Gleichgewicht bringt, und ihre Gewichtszunahme nach dem Einsenken des Tauchkörpers ermittelt. Letztere Methode ist aus mehrfachen Gründen die weniger zweckmässige und daher auch die ungebräuchlichere; sie wird in der That nur in Ausnahmefällen Anwendung finden.

Das erste Verfahren ist namentlich früher vielfach im Gebrauch gewesen und findet sich in den meisten Lehrbüchern der Physik in aller Ausführlichkeit beschrieben. Es ist indessen weder genauer, noch bequemer als das mit dem Sprengel'schen Pyknometer und hat insbesondere den Nachtheil, dass die Temperatur der Flüssigkeit schwer mit Genauigkeit gleichförmig zu machen ist, da alle Strömungsbewegungen während der Wägung Fehler bedingen würden, deren Betrag sich nicht abschätzen lässt. Es soll daher auch nicht eingehender beschrieben werden.

In einer besonderen Form ist indessen die Methode für annähernde Bestimmungen (auf drei geltende Ziffern) von F. Mohr sehr zweckmässig durchgearbeitet worden. Theilt man nämlich den Arm der benutzten Waage in zehn gleiche Theile und stellt sich Reitergewichte her, deren Gewicht gleich dem Gewichtsverlust des Senkkörpers (eines ganz kurzen, an einem Platindraht hängenden Thermometers) in Wasser, resp. einem Zehntel und einem Hundertstel des Gewichtsverlustes gleich sind, so kann man das spezifische Gewicht durch unmittelbare Ablesung bestimmen [1]).

1) Die von Westphal konstruirte Form der Mohr'schen Waage hat nur zwei Achsen und befindet sich im Gleichgewicht, wenn der Schwimmer in der Luft hängt.

Damit die Waage im Wasser im Gleichgewicht ist, muss man ein Gewicht gleich dem Gewichtsverlust des Schwimmers in Wasser an den Haken hängen, welcher den Schwimmer trägt. Ein zweites gleiches Gewicht in der Gestalt eines Reiters kann auf dem Waagebalken so lange verschoben werden, bis Gleichgewicht eingetreten ist. Dies gilt für Flüssigkeiten, die schwerer als Wasser sind; bei leichteren Flüssigkeiten wird das erste Gewicht vom Haken entfernt.

Um die Stellung des Reiters genauer zu bestimmen, ist der Waagebalken durch Einkerbungen in zehn gleiche Theile getheilt, und der Reiter wird in die Kerbe gehängt, welche seiner wahren Stellung nach der Seite der Mittelachse zunächst liegt. Alsdann wird mit einem Reiter von zehnfach geringerem Gewicht ähnlich verfahren; der Hundertstelreiter pflegt zwischen zwei angrenzenden Abtheilungen des Waagebalkens eben nur einen kleinen Unterschied erkennen zu lassen, so dass man seine Stellung nur auf eine ganze Abtheilung bestimmen kann. Schreibt man die von der Mittelachse aus gezählten Nummern der Einkerbungen, in denen die Reiter hängen, folgeweise als Decimalen für den ganzen, den Zehntel- und den Hundertstelreiter auf, indem man, je nachdem das erste Gewicht im Haken hängt oder nicht, mit 1 oder 0 beginnt, so hat man das gesuchte spezifische Gewicht der Flüssigkeit, wie sich leicht aus dem Hebelsatz ergiebt.

Eine recht zweckmässige Aenderung hat die Mohr'sche Waage durch Reimann erfahren, welcher zwischen den Waagebalken und den Schwimmkörper eine Waagschale einschaltete und den Schwimmkörper genau 1 ccm oder 10 ccm gross machte. Dies gelingt, indem man ihn etwas zu gross anfertigt, und einen zu diesem Zweck vorgesehenen massiven Glasansatz so lange abschleift, bis das am Gewichtsverlust von genau 1, resp. 10 g erkennbare richtige Volum vorhanden ist. Diese Anordnung hat den Vortheil, dass man gewöhnliche Gewichtssätze benutzen kann, indem das aufgelegte Gewicht unmittelbar nach Anbringung des Decimalkommas das spezifische Gewicht ergiebt. Die Waage ist auch zweiachsig, die Theilung des Balkens fällt fort.

Die Senkwaage. Die Anwendung der Hebelwaage lässt sich schliesslich dadurch umgehen, dass man einen Senkkörper etwas leichter macht, als das Gewicht der verdrängten Flüssigkeit und ihn mit einem schmalen Halse versieht, der oben einen Teller trägt. Der Schwerpunkt muss möglichst tief liegen, das Metacentrum möglichst hoch. Der Körper des Schwimmers besteht aus Glas und ist unten mit Quecksilber beschwert. Die Empfindlichkeit des Apparates

ist davon abhängig, dass der Hals möglichst schmal ist, da caet. par. die Vertikalbewegung durch ein gegebenes Uebergewicht dem Querschnitt des Halses umgekehrt proportional ist. Hierin liegt auch die schwache Seite des Verfahrens, da ein schmaler Hals den Apparat zerbrechlich, ein starker ihn unempfindlich macht.

Gegenüber dem Verfahren mit dem Sprengel'schen Pyknometer böte die Anwendung der Senkwaage nur dann einen Vorzug, wenn keine gute Hebelwaage zur Verfügung stände, ein Fall, welcher schwerlich in Frage kommen wird.

Aräometer. Für die zweite Gruppe der Methoden zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes, welche auf der Anwendung eines konstanten Gewichtes bei veränderlichem Volum beruhen, ist nur eine Form der Ausführung gebräuchlich, die mittelst des Aräometers.

Dieses Instrument besteht aus einem spindelförmigen Senkkörper mit cylindrischem Halse, in welchem eine Skala angebracht ist. Das Gewicht und Volum ist so bemessen, dass der Apparat in der schwersten der zu untersuchenden Flüssigkeiten bis zum unteren, in der leichtesten bis zum oberen Ende des cylindrischen Halses einsinkt. Da es stets ein dem seinen gleiches Gewicht der Flüssigkeit verdrängt, so würde eine äquidistante Eintheilung des Halses (wobei das in Wasser verdrängte Volum als Einheit anzusetzen wäre), unmittelbar die Volume gleicher Gewichte, also die spezifischen Volume ergeben. Da man sich indessen gewöhnt hat, nach dem spezifischen Gewicht zu fragen, so muss eine entsprechende Theilung, die bei gleichen Stufen des spezifischen Gewichtes nicht äquidistant ausfällt, angefertigt werden.

Für die Zwecke des Physiko-Chemikers wird der Aräometer nur dann dienen, wenn verhältnissmässig rohe Bestimmungen an reichlich vorhandenen Flüssigkeitsmengen ausgeführt werden sollen. Zu solchen Anwendungen sind die im Handel vorkommenden Instrumente im Allgemeinen genau genug; auch wird man sich nicht erst um ihre Prüfung bemühen. Die physikalische Reichsanstalt beabsichtigt, Aräometer ähnlich wie Thermometer künftig auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wodurch die Bestimmungen mit diesen Instrumenten einen weit höheren Grad von Zuverlässigkeit erlangen werden. Für wissenschaftliche Zwecke sind aber die S. 109 bis 112 besprochenen Methoden weit vorzuziehen.

Der versenkte Schwimmer. Mit den eben erörterten Dingen in nächster Beziehung steht eine ungemein empfindliche Methode, zwar nicht das spezifische Gewicht einer Flüssigkeit zu bestimmen,

wohl aber wenn es (durch Verdünnen oder dergl.) veränderlich ist, einen bestimmten Werth desselben zu erkennen.

Schwebt in einer Flüssigkeit völlig untergetaucht ein Körper von annähernd gleichem spezifischen Gewicht, den man am besten in der Gestalt einer hohlen Glaskugel mit angesetztem Schwanz aus massivem Glase herstellt, so genügen sehr kleine Unterschiede der Dichte, um ein Auf- oder Absteigen zu bewerkstelligen. Man kann diese Erscheinung verwerthen, um die Zusammensetzung einer aus zwei verschiedenen Stoffen bestehenden Flüssigkeit, z. B. eine Salzlösung, zu ermitteln. Indem man nämlich für einen bestimmten Gehalt, etwa von n Prozent, einen Schwebekörper herstellt und ein gemessenes Volum v_1 des unbekannten Gemisches so lange mit gemessenen Wassermengen verdünnt, bis der Körper schwebt, weiss man, dass die nun erhaltene Flüssigkeit wieder n-prozentig ist, die frühere somit $n\frac{v_1+v_2}{v_1}$ Prozent enthielt, wo v_2 das Volum des zugesetzten Wassers ist.

Um von der Genauigkeit des Verfahrens eine Vorstellung zu geben, sei erwähnt, dass bei 18° eine Temperaturänderung von 0.030 mit einem Schwimmer von 2 bis 3 ccm bereits einen sehr deutlichen Unterschied giebt. Dies entspricht etwa 5 Einheiten der sechsten Dezimale und man wird bei entsprechender Sorgfalt bis auf ein 1 oder 2 Einheiten gelangen können.

Feste Körper. Die Messung von Volumen aus der Gestalt fester Körper ist nur in seltenen Fällen ausführbar, nämlich nur dann, wenn die Gestalt geometrisch hinlänglich genau definirt ist, und eine genügende Messung der erforderlichen Grössen gestattet. Dies wird bei Kugeln, Cylindern, Kegeln und prismatisch geformten Körpern zutreffen. Die erforderlichen Messungen kommen dann auf Längenbestimmungen heraus, über welche das nöthige oben (S. 33) mitgetheilt worden ist. Als einfachste, allerdings wenig genaue Methode bei unregelmässig gestalteten festen Körpern ist die unmittelbare Messung des Volums in einem getheilten Gefäss anzuführen. Man bringt in ein solches, z. B. ein unten zugeschmolzenes Bruchstück einer verunglückten Bürette, zunächst eine Flüssigkeit, liest ihren Stand ab, bringt den festen Körper hinein, wobei man sorgfältig die Luftblasen entfernt, und liest den neuen Stand ab; der Unterschied giebt das gesuchte Volum.

Die Genauigkeit der Methode ergiebt sich daraus, dass man unter solchen Umständen auf 0,01 ccm wird ablesen können; be-

trägt also das verdrängte Volum 1 ccm, so ist die Bestimmung auf 1 Prozent genau.

Als Flüssigkeit ist Wasser nicht zweckmässig, da es schlecht benetzt und viele Stoffe angreift. In den meisten Fällen werden flüchtige Kohlenwasserstoffe, Benzol oder wohlfeiler technisches Toluol, auch nicht zu leicht flüchtiger Petroleumäther dienen können, welche gut benetzen und sich von den untersuchten Stoffen später leicht durch Abdunsten entfernen lassen.

Das Verfahren ist, wie erwähnt, wenig genau, und wird nur in den wenigen Fällen, wo eine Genauigkeit von 1 Prozent genügt, und möglichst schnell viele Bestimmungen zu machen sind, Anwendung erfahren.

Ein im Prinzip gleiches Verfahren ist von Mohr angegeben worden. Man legt über ein Becherglas eine Brücke mit einer nach unten gehenden, geschwärzten und etwas eingefetteten Metallspitze, und füllt so viel Wasser hinein, bis die Spitze und ihr Spiegelbild in der Wasserfläche sich berühren, was mit ziemlich grosser Schärfe ausführbar ist. Denn wird ein bestimmtes Wasservolum, welches grösser ist, als das Volum des zu untersuchenden Körpers, mit einer Pipette aus dem Glase entfernt; der Körper wird in das Becherglas gebracht, und man setzt aus einer Bürette oder Messpipette so viel Wasser hinzu, bis die Spitze wieder mit ihrem Spiegelbilde zusammentrifft. Das Volum des herausgenommenen Wassers (der Inhalt der Pipette minus dem Zusatz aus der Bürette) ist das gesuchte Volum des eingesenkten Körpers.

Indessen ist auch diese Methode wenig genau. Mohr erhielt in einigen Versuchen[1]) Unterschiede von 0·2 ccm; das Verfahren eignet sich daher nur für grössere Volume.

Viel besser ist die indirekte Volumbestimmung des verdrängten Wassers aus dem Gewicht, die zunächst nach dem archimedischen Prinzip als Gewichtsverlust eines eingetauchten Körpers bestimmt werden kann.

Diese hydrostatische Methode lässt sich sowohl auf einzelne Stücke, die nicht zerkleinert werden sollen (wie z. B. Krystalle), wie auch auf kleine Bröckchen und Pulver anwenden. Im ersten Falle wird das Objekt zunächst in der Luft gewogen, sodann mittelst eines feinen Platindrahtes (den man ausglüht, um ihn fettfrei zu machen) im Wasser hängend wieder gewogen. Für die zweite Operation wird am besten die Waage zunächst in das Gleichgewicht

1) Titrirmethoden, 5. Aufl. 1877, S. 717.

gebracht, nachdem der Platindraht am Haken derselben befestigt und so tief in das Wasser getaucht ist, wie dies später der Fall sein soll; man eliminirt auf diese Weise am sichersten den durch den Einfluss der kapillaren Anziehung bedingten Fehler.

Die Wägungen unter diesen Umständen pflegen weit weniger genau auszufallen, als wenn die Waage frei schwingen kann; der mögliche Fehler ist auf etwa 0,5 mg zu schätzen. Darnach kann man leicht die Genauigkeit ermessen, welche für das Endergebniss zu erwarten ist: der mögliche Fehler beträgt für jedes Cubikcentimeter verdrängten Wassers 0,0005, ist also dem Volum des eingetauchten Stückes umgekehrt proportional.

Hat man es mit kleinen Brocken oder mit Pulver zu thun, so tarirt man unter Wasser ein an einem Platindraht hängendes passendes Gefäss, am zweckmässigsten einen kleinen Platintiegel, bringt den Körper hinein, und wiederholt die Wägung unter Wasser. In diesem Falle ist es zweckmässiger, das Gewicht des Körpers hernach zu bestimmen, indem man den Tiegel nebst seinem Inhalt aus dem Wasser nimmt, das Wasser durch Abgiessen und Verdunsten entfernt, und die erforderlichen Wägungen ausführt.

Bei der Anwendung von Brocken und Pulvern ist besondere Rücksicht auf die Entfernung anhaftender Luftbläschen zu nehmen. Verträgt es die Substanz, so ist Auskochen ein gutes Mittel; ist die hohe Temperatur bedenklich, so erreicht man dasselbe durch Auskochen unter vermindertem Druck.

Mit besonderer Sorgfalt hat man bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Körper auf die gute Definition der untersuchten Objekte zu achten. In den meisten Fällen handelt es sich um krystallisirte Stoffe, Naturprodukte oder künstliche. Nun pflegen Krystalle bei ihrer Bildung fast ausnahmslos Mutterlauge einzuschliessen, Höhlungen entstehen zu lassen u. s. w., so dass die Beschaffung gut definirten, d. h. hinreichend einheitlichen Materials sehr erhebliche Schwierigkeiten macht. Auf die groben, die übrigen Unsicherheiten meist weit übersteigenden Fehler, welche hierdurch bedingt werden, hat Retgers[1]) besonders energisch hingewiesen; in der That zeigt ein Blick auf die von F. W. Clarke[2]) mit so grosser Geduld und Vollständigkeit gesammelten Daten, wie unglaublich gross die Unterschiede selbst bei gewöhnlichen, leicht „rein“ zu erhaltenden Salzen sind; Unterschiede von 3 bis 5 %

1) Ztschr. f. ph. Ch. 3, 289. 1889.
2) Constants of Nature. I. 1888.

sind nicht selten, und sind fast völlig auf die schlechte Beschaffenheit des Versuchsmaterials zurückzuführen.

Methode des Schwebens. Für unsere Zwecke ist keine Methode der Dichtebestimmung bei festen Körpern geeigneter, als die zuerst von Dufour angegebene „Methode des Schwebens". Diese beruht darauf, dass man durch Vermischung zweier Flüssigkeiten, von denen die eine leichter, die andere schwerer ist, als der zu untersuchende Körper, eine Flüssigkeit von gleicher Dichte herstellt, wie der feste Körper, was man am Schwebenbleiben des letzteren in der Flüssigkeit erkennt. Die Dichte der Flüssigkeit wird dann nach den besprochenen Methoden, am einfachsten mittelst der Pipette bestimmt.

Leider ist das sonst vorzügliche Verfahren nicht allgemein anwendbar, weil es an Flüssigkeiten von genügend hohem spezifischem Gewicht fehlt. Am geeignetsten hat sich bisher Methylenjodid (von Goldschmidt vorgeschlagen) erwiesen, dessen spezifisches Gewicht 3.3 ist; durch Verdünnen mit Benzol, zweckmässiger Toluol oder Xylol, kann man es bis auf 0.9 vermindern. Stoffe, welche von diesen Flüssigkeiten angegriffen oder aufgelöst werden, wie namentlich organische Verbindungen, können in wässerigen Lösungen von Kaliumquecksilberjodid oder Baryumquecksilberjodid (bis 3.5) untersucht werden. Da solche Stoffe meist kein hohes spezifisches Gewicht haben, so wird man hier kaum jemals an die Grenze der Möglichkeit des Verfahrens gelangen.

Die Ausführung des Verfahrens erfolgt in der Weise, dass man in einem passenden Gefäss (einem kleinen Stöpselcylinder) den zu untersuchenden Stoff in Gestalt eines gröblichen Pulvers mit einem passend erscheinenden Gemisch von Methylenjodid und Toluol übergiesst und je nachdem das Pulver auf dem Boden liegen bleibt oder oben schwimmt, erstere oder letztere Flüssigkeit zufügt, zuerst in grösseren Gaben, zuletzt tropfenweise, bis das Schweben erreicht ist. Bei der ungemeinen Feinheit dieser Reaktion erreicht man das absolute Schweben meist nicht, da schon die langsamen Temperaturänderungen, welche die Flüssigkeit im Allgemeinen erfährt, eine Umkehrung der Bewegung bewirken. Man begnügt sich also mit sehr langsamen Bewegungen auf- oder abwärts, oder nimmt als Endreaktion die Erscheinung, dass einige wenige Partikel sinken, während die meisten langsam aufsteigen.

Retgers hat (a. a. O.) die Einzelheiten dieses Verfahrens mit grosser Ausführlichkeit erörtert, und insbesondere dargelegt, dass fast ausnahmelos angenommen werden darf, dass die schwersten

Theilchen, die zuletzt zum Aufsteigen kommen, die reinsten sind. Denn die gewöhnlichen Fehler der Krystalle, Mutterlaugeneinschlüsse und Höhlungen bedingen, da die Mutterlauge fast stets leichter ist, als die Krystallsubstanz, eine Verminderung des spezifischen Gewichts; Ursachen zu einer Vermehrung desselben lassen sich dagegen nicht absehen. Man wird daher auf die zuerst aufsteigenden Theilchen keine Rücksicht nehmen, sondern sich an die schwersten halten.

Gase. Allgemeines über das spezifische Gewicht und Volum derselben. Die Gase sind dem Gesetz $pv = RT$ unterworfen, wo p der Druck, v das Volum, T die um 273^0 vermehrte Celsiustemperatur und R eine Konstante ist, welche für äquimolekulare Mengen der verschiedenen Gase einen gleichen Werth hat. Nennen wir allgemein das Gewicht in Grammen, welches dem Molekulargewicht eines gegebenen Stoffes numerisch gleich ist, ein Mol, so ist die Konstante R für ein Mol jedes beliebigen Gases gleich 84720, wenn der Druck im Gewichtsmass, g pro cm, gemessen wird[1]), und gleich 6230, wenn der Druck in cm Quecksilberhöhe, auf 0^0 reduzirt, ausgedrückt werden soll. Für eine beliebige Gasmenge G gilt die Gleichung $mpv = GRT$, wo m das Molekulargewicht des fraglichen Gases ist. Aus dieser Gleichung lässt sich, wenn von den fünf Grössen p, v, T, m und G vier gegeben sind, die fünfte berechnen, und sie dient daher zur Beantwortung aller auf diese Grössen bezüglichen Fragen.

Der Begriff der Dichte oder des spezifischen Gewichts wird bei Gasen theilweise anders definirt, als bei festen und flüssigen Körpern. Zunächst wird als absolute Dichte eine Grösse bezeichnet, welche der früheren Definition entspricht: sie ist das Gewicht des in der Volumeinheit enthaltenen Gases, wobei ersteres in Grammen, letzteres in Cubikcentimetern auszudrücken ist. Da aber das Volum der Gase mit Druck und Temperatur sich stark ändert, so muss weiterhin ein Normalzustand definirt werden, in welchem das Gas gemessen werden soll. Als Normaltemperatur gilt 0^0 C, die Temperatur des schmelzenden Eises. Als Normaldruck gilt der Druck von 76 cm Quecksilber, welcher aber schlecht definirt ist[2]); theoretisch bei weitem vorzuziehen ist der Druck von 1000000 Dynen pro

1) Lehrb. I, 165.

2) Da das Gewicht einer Quecksilbersäule von 76 cm Höhe und 1 cm Querschnitt mit der geographischen Breite und der Meereshöhe des Ortes veränderlich ist, so ist bei sehr genauen Messungen darauf Rücksicht zu nehmen. Vgl. Lehrb. d. Allg. Ch. I, 165.

Quadratcentimeter, welcher in Quecksilberhöhe sehr angenähert 75 cm Quecksilber beträgt.

Unter diesen Umständen (bei 0^0 und 76 cm Quecksilberdruck) wiegt ein ccm Luft 0.0012935 g, 1 ccm Sauerstoff wiegt 0.0014301 g und ein ccm eines beliebigen Gases, dessen Molekulargewicht m ist, wiegt $\frac{m}{32} \times 0.0014301 = 0.00004469$ m.

Man bedarf dieser Zahlen, wenn man aus dem gemessenen Volum das Gewicht zu bestimmen hat, indem man zunächst, gemäss der Gleichung

$$p_0 v_0 = \frac{pv}{1 + \alpha t}, \qquad v_0 = \frac{pv}{76\,(1 + 0.00367\,t)}$$

das auf 0^0 und 76 cm Druck reduzirte Volum v_0 des bei dem Druck p (in cm Quecksilber) und der Temperatur t^0 C gemessenen Gases, welches das Volum v in ccm ablesen liess, berechnet, und den erhaltenen Werth mit dem fraglichen Faktor multiplizirt.

Neben dieser absoluten Dichte wird noch eine andere Gas- und Dampfdichte benutzt, welche als das Verhältniss der Gewichte gleicher Volume des fraglichen Gases und von atmosphärischer Luft (beide bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gemessen) definirt wird. Dieses Verhältniss ist wegen des übereinstimmenden Verhaltens der Gase gegen Druck und Temperatur unabhängig von dem (gemeinsamen) Werth der letzteren, und dient daher sehr zweckmässig zum Ausdruck für das Verhältniss zwischen Raum und Masse.

An Stelle der Luft kann jedes andere Gas benutzt werden. Für chemische Zwecke dient ein imaginäres Gas, welches 32mal leichter als Sauerstoff ist. Denn da die relativen Gasdichten sich verhalten, wie die Molekulargewichte, so ist es am einfachsten, sie numerisch gleich den Molekulargewichten zu machen; das Molekulargewicht des Sauerstoffes aber ist 32. Von diesem Gase würde 1 ccm unter normalen Umständen 0.00004469 g wiegen. Ist daher das Gewicht des Gases gleich G, und sein reducirtes Volum gleich v_0, so ist das Molekulargewicht m

$$m = \frac{G}{0.00004469\,v_0} = 22380\,\frac{G}{v_0}$$

Das Volum von 32 g Sauerstoff im Normalzustande ist 22380 ccm. Den gleichen Raum nimmt ein Gramm-Molekulargewicht oder ein Mol jedes anderen Gases bei 0^0 und 76 cm Druck

ein. Bei der Temperatur t und dem Druck p ist dieses gemeinsame Molekularvolum $22380 \frac{(1 + 0.00367\ t)\ 76}{p}$ ccm.

Gas- und Dampfdichte. Die Bestimmung der Dichte eines Gases ist gegenwärtig eine selten auszuführende Aufgabe; desto häufiger kommt die einer Dampfdichte vor.

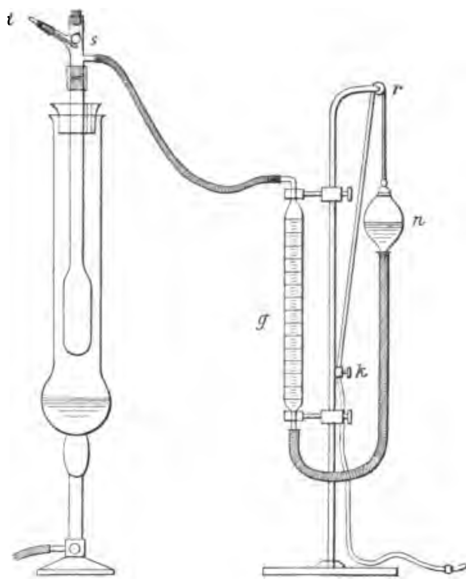


Fig. 85.

Von den zahllosen hierfür vorgeschlagenen Apparaten ist der von V. Meyer der bequemste und für annähernde Bestimmungen auf 3 bis 5 Prozente Abweichung geeignetste. Er beruht, wie bekannt, darauf, dass der entstehende Dampf ein gleiches Volum Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur verdrängt; diese Luft wird bei Zimmertemperatur und dem herrschenden Barometerstande gemessen. Die vom Erfinder gegebene Anordnung ist mit einigen kleinen Verbesserungen folgende. Zur Erwärmung dient ein Cylinder mit unten angeblasener, kugelförmiger Erweiterung, in welcher die Heizflüssigkeit: Wasser, Anilin, Methylsalicylat, Anthracen, so zum Sieden gebracht wird, dass die Dämpfe sich im oberen Drittel des Halses verdichten. Das Dampfgefäss enthält am Boden etwas Asbest, um nicht durch das herabfallende Substanzkügelchen zerschlagen zu werden, und läuft in einen engeren Hals aus, auf den oben zweckmässig kein erweitertes Stück folgt. Mit dem Halse ist die Fallvorrichtung verbunden, welche einen schräg liegenden Glasstab t enthält, der durch einen übergebundenen elastischen Kautschukschlauch beweglich gemacht wird, so dass er herausgezogen werden kann, um dem Substanzkügelchen s den Durchgang zu gestatten. An der anderen Seite befindet sich ein kurzes Gasentwicklungsrohr, welches durch einen längeren Gummischlauch mit starken Wänden und geringem Lumen (1—2 mm) mit dem Gasmessapparat verbunden ist. Dieser besteht aus einem getheilten Messrohr g von 50 bis 100 ccm, mit willkürlichem Anfangspunkt,

welches durch einen Gummischlauch mit dem Wassergefäss *n* in Verbindung steht; letzteres ist durch eine Schnur, die über eine Rolle *r* läuft und bei *k* festgeklemmt werden kann, beweglich gemacht, um in jeder beliebigen Höhe zum Zwecke der Druckausgleichung festgestellt werden zu können.

Zur Ausführung des Versuches wird das gefüllte Substanzkügelchen an seinen Ort gebracht, die Heizvorrichtung bei geöffnetem Stopfen des Fallapparates in Thätigkeit gesetzt, das Wasser in dem Messrohre auf den Nullstrich gebracht und nach dem Ausgleich der Temperatur der Stopfen geschlossen. Man beobachtet noch einige Zeit, ob der Wasserstand unverändert bleibt, regelt ihn nöthigenfalls und lässt dann durch Zurückziehen des Glasstabes *t* (Fig. 85) das Kügelchen fallen. Alsbald beginnt ein Uebertreten der Luft in die Messröhre; man folgt dem Vorgange durch Senken des Wassergefässes *n* und liest, wenn nach einigen Minuten der Stand des Wassers in der Röhre sich nicht ändert, diesen ab. Das gefundene Luftvolum ist gleich dem Volum des Dampfes unter Reduktion auf die Temperatur in der Röhre.

Die Einbringung der Substanz erfolgt, wenn es sich um feste Körper handelt, in massiven Stücken, die nöthigenfalls durch Pressen herzustellen sind, oder nach V. Meyer in Eimerchen aus Wood'schem Metall. Flüssigkeiten werden in Kügelchen mit zwei Spitzen, die vorher gewogen waren, eingesogen, worauf die Spitzen zugeschmolzen werden. Hält man die Spitzen schmal und dünn im Glase, so gelingt das Zuschmelzen sehr leicht. Es ist wünschenswerth, die Kugeln möglichst vollständig anzufüllen, damit sie schon durch die Ausdehnung der Flüssigkeit, und nicht erst durch die Dampfbildung springen. Ein anderes, recht brauchbares Verfahren ist, die eine Spitze vor dem Füllen durch Eintauchen in geschmolzenes Wood'sches Metall zu verstopfen, darauf das Kügelchen durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen in gewöhnlicher Weise zu füllen und die andere Spitze zuzuschmelzen. Die Tara des Kügelchens ist natürlich nach dem Anbringen des Metallstopfens zu nehmen.

Das Zuschmelzen der Kügelchen kann durch ein einfaches Zusammenfallenlassen des in die Flamme gehaltenen Röhrenendes erfolgen, oder durch „Abziehen", indem man das Röhrchen an passender Stelle erweicht, und das überstehende Ende mit der Pincette fasst und abzieht. Das letztere Verfahren bietet einen sichereren Schluss; man darf aber dabei nicht vergessen, bei der Wägung des gefüllten Kügelchens die abgezogene Spitze dazu zu legen,

nachdem man sie durch Erwärmen von etwa darin gebliebener Flüssigkeit befreit hat.

Findet man Schwierigkeit, ein Kügelchen von gewöhnlicher Form ohne Verlust zuzuschmelzen, so kann man sie in der Gestalt Fig. 86 anfertigen, welche ein bequemeres Arbeiten nach der Füllung gestattet. Der umgebogene Arm muss kurz, etwa bei *a* abgeschmolzen werden, um das Hängenbleiben zu verhindern. Beim Füllen durch Ansaugen wird der Arm *b* senkrecht in die Flüssigkeit getaucht.

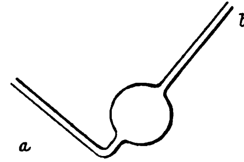


Fig. 86.

B e s t i m m u n g und K o r r e k t u r der G r ö s s e n t, p, v. Beim Verfahren von V. M e y e r braucht die Temperatur des Heizbades nicht bekannt zu sein, sie muss nur konstant bleiben; in die Gleichung geht nur die Zimmertemperatur ein, bei welcher die Ablesung in der Gasmessröhre gemacht wird. Man liest ein an dem Stativ des Apparates aufgehängtes Thermometer ab. Ein Fehler von einem Grad in der Temperaturbestimmung bedingt einen Fehler von 0.3 Prozent in der Dichte.

Das Barometer muss für die Ausdehnung des Quecksilbers durch die Wärme und die Längenänderung des Massstabes korrigirt werden. Diese Korrektur beträgt gewöhnlich etwa 0.2 cm, also etwas weniger als 0.3 Prozent des ganzen Werthes. Ferner muss von dem Druck noch der Dampfdruck des Wassers (Tab. S. 124) abgezogen werden. Er ändert sich bei 18^0 um 1 cm für jeden Grad, seinetwegen muss also die Temperatur des Gases viel genauer bestimmt werden, als wegen dessen eigener Wärmeausdehnung.

Das Volum wird durch Auswägen mit Wasser unter Berücksichtigung des Auftriebes und der Wärmeausdehnung controlirt. Glasgefässe ändern ihr Volum um 0.00003 für jeden Grad, was für die Zimmertemperatur verschwindet.

Bei den anderen Methoden der Dampfdichtebestimmung wird die Temperaturbemessung mittelst des Thermometers oder des Pyrometers ausgeführt. Der Einfluss eines Temperaturfehlers ist um so kleiner, je höher die Temperatur selbst ist; er beträgt bei t^0 den Bruchtheil $\frac{1}{273+t}$ der Dichte für einen Temperaturgrad. Das Volum der Glasgefässe nimmt für je 100^0 um 0.3 $^0/_0$ zu, ihre Wärmeausdehnung ist also erst oberhalb 100^0 zu berücksichtigen.

Dampfdruck des Wassers von — 19⁰ bis 100⁰ in Millimetern Quecksilber.

t	p	Δ	t	p	Δ	t	p	Δ	t	p	Δ
— 19	1.029	0.091	+ 10	9.140	0.627	+ 40	54.87	3.00	+ 70	233.31	10.31
18	1.120	0.099	11	9.767	0.665	41	57.87	3.15	71	243.62	10.68
17	1.219	0.106	12	10.432	0.705	42	61.02	3.29	72	254.30	11.08
16	1 325	0.114	13	11.137	0.747	43	64.31	3.45	73	265.38	11.49
15	1.439	0.123	14	11.884	0.790	44	67.76	3.60	74	276.87	11.89
14	1 562	0.132	15	12.674	0.836	45	71.36	3.77	75	288 76	12.33
13	1.694	0.142	16	13 510	0.885	46	75.13	3.94	76	301.09	12.76
12	1.836	0.152	17	14.395	0.935	47	79.07	4.12	77	313.85	13.20
11	1.988	0.163	18	15.330	0.989	48	83.19	4.30	78	327.05	13.68
			19	16.319	1.044	49	87.49	4.49	79	340.73	14.14
10	2.151	0.176	20	17.363	1.103	50	91.98	4.68	80	354.87	14.64
9	2 327	0.187	21	18 466	1.164	51	96.66	4.89	81	369.51	15.13
8	2.514	0.201	22	19.630	1.228	52	101.55	5.10	82	384.64	15.65
7	2.715	0 215	23	20.858	1.294	53	106.65	5.32	83	400.29	16.18
6	2.930	0.230	24	22.152	1.365	54	111.97	5.55	84	416.47	16.72
5	3.160	0.246	25	23 517	1.439	55	117.52	5.77	85	433.19	17.28
4	3.406	0.263	26	24.956	1.515	56	123.29	6.02	86	450.47	17.85
3	3.669	0.281	27	26 471	1.594	57	129.31	6.27	87	468.32	18.44
2	3.950	0.299	28	28.065	1.679	58	125.58	6.52	88	486.76	19.05
1	4.249	0.320	29	29.744	1.77	59	142.10	6.78	89	505.81	19.66
0⁰	4.569	0.340	30	31.51	1.86	60	148.88	7.07	90	525.47	20.30
+ 1	4.909	0.363	31	33.37	1.95	61	155.95	7.34	91	545 77	20.94
2	5.272	0.386	32	35.32	2.05	62	163.29	7.63	92	566.71	21.62
3	5.658	0.411	33	37.37	2.15	63	170.02	7.94	93	588.83	22.31
4	6 069	0 438	34	39 52	2.26	64	178.86	8.24	94	610.64	23.02
5	6 507	0.465	35	41.78	2.38	65	187.10	8.57	95	633.66	23.74
6	6.972	0 494	36	44.16	2.49	66	195 67	8.89	96	657.40	24.48
7	7.466	0.525	37	46.65	2.61	67	204.56	9.23	97	681.88	25.25
8	7.991	0.557	38	49.26	2.74	68	213.79	9.58	98	707.13	26.03
9	8.548	0.592	39	52.00	2.87	69	223.37	9.94	99	733.16	26.84

Verfahren von Dumas. In einen Kolben von 30 bis 200 ccm, dessen Hals schmal ausgezogen ist, werden einige Gramm der Substanz gebracht, worauf der Kolben in ein Bad gesenkt wird, dessen Temperatur mindestens 20⁰ oberhalb der Siedetemperatur des Stoffes liegt. Nachdem keine Dämpfe mehr entweichen, wird der Hals der Länge nach erhitzt, um etwa anhaftende Flüssigkeit zu verdampfen, und dann abgeschmolzen, wobei Temperatur und Barometerstand notirt werden. Zur Bestimmung des Gewichtes g der Substanz verfährt man meist so, dass man den Kolben vor dem Gebrauch tarirt, indem man einen zugeschmolzenen Kolben von

gleichem Volum als Gegengewicht benutzt, um etwaige Veränderungen im Auftrieb unschädlich zu machen, und ihn nach dem Zuschmelzen und Reinigen nebst der abgeschmolzenen Spitze wieder wägt. Die Gewichtszunahme ist gleich dem Gewicht des Dampfes *G*, minus dem Gewicht der im Kolben bei der ersten Wägung befindlich gewesenen Luft. Um diese zu erfahren, hat man bei der ersten Wägung gleichfalls Temperatur und Barometerstand zu notiren und bei genauen Versuchen auch den Feuchtigkeitsgehalt zu messen. Das erforderliche Volum ist gleich dem Volum des Dampfes, welches man bestimmt, indem man den Kolben unter luftfreiem Wasser öffnet, und seine Gewichtszunahme auf der Tarirwaage bestimmt.

Diese Art der Gewichtsbestimmung des Dampfes ist sehr unzweckmässig und sollte nur im Nothfalle gehandhabt werden. Da es sich bei der Anwendung des Verfahrens von Dumas meist um etwas schwerer flüchtige Stoffe handelt, die bei Zimmertemperatur oder 0^0 nur einen sehr kleinen, wenn überhaupt messbaren Dampfdruck haben, so verfährt man weit zweckmässiger so, dass man nach dem Abschmelzen des Kolbenhalses das Ende desselben abkühlt, um den Dampf in der Spitze zu verdichten, und diese mit der Substanz darin nochmals abschmilzt. Man braucht dann zur Bestimmung von *G* nur das abgeschmolzene Stück mit der Substanz darin zu wägen, es zu zerschneiden und nach dem Vertreiben der Substanz durch Erhitzen zurückzuwägen, und vermeidet so eine grosse Anzahl von Fehlerquellen.

Auch kann, wo es angeht, die unmittelbare Gewichtsbestimmung durch ein chemisch-analytisches Verfahren ersetzt werden, welches häufig weit genauere Messungen gestattet, als die Wägung. Handelt es sich z. B. um die Dampfdichte des Jods, so kann man die im Kolben als Dampf vorhanden gewesene Menge durch Ausspülen des Kolbens mit Jodkaliumlösung und Titriren mit Thiosulfat viel genauer bestimmen, als durch Wägung. Denn man kann in diesem Falle mit $\frac{1}{50}$-normaler Lösung auf einen Tropfen, d. h. $\frac{1}{40}$ ccm und somit 0.06 mg Jod messen, während die Wägung des Kolbens und die Bestimmung des Luftgewichtes schwerlich auf 1 mg genau ausgeführt werden kann. Noch günstiger gestalten sich die Verhältnisse bei Stoffen mit kleinem Molekulargewicht. Führt man bei der Dampfdichtebestimmung des Phosphors beispielsweise diesen in Magnesiumpyrophosphat über, so hat man statt der ungeschickten Wägung des Kolbens die bequeme Wägung eines 3.5 mal so schweren Niederschlages auszuführen.

Verfahren von Gay-Lussac und Hofmann. Eine Röhre von 2 bis 3 cm Weite und etwa 90 cm Höhe, die ihrer Länge nach mit einer Millimetertheilung versehen und in Bezug auf ihren Rauminhalt untersucht ist, wird sorgfältig mit Quecksilber gefüllt, und in einer Wanne aufgestellt. Ueber die Röhre wird ein Mantel geschoben, den man zweckmässig, etwas abweichend von der üblichen Form, wie in der Figur 87 herstellt. Der Mantel ist unten verjüngt, so dass er das Messrohr frei durchlässt und oben mit einem ausgehöhlten Stopfen verschlossen, der das Rohr in der Achse des Mantels festhält, und durch den das Dampfrohr *d* eintritt. Unten tritt der Mantel einige Centimeter tief unter das Quecksilber; auch kann er mit dem Messrohr durch ein übergeschobenes Stück weiten Gummischlauches verbunden werden.

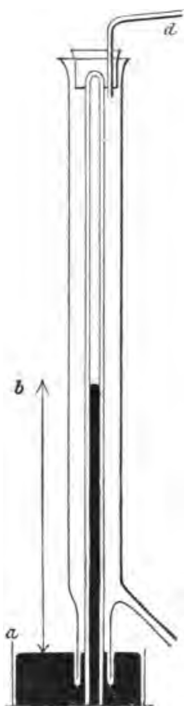


Fig. 87.

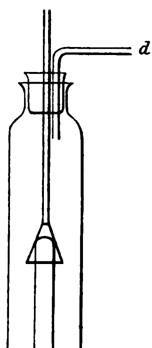


Fig. 88.

Soll der Mantel für Röhren verschiedener Länge dienen, so kann man durch den oberen Stopfen einen verschiebbaren Stab führen, welcher unten umgekehrt becherförmig erweitert ist, um die Röhre festzuhalten, Fig. 88. Zur Ausführung des Versuches wird das gewogene Substanzkügelchen in die Röhre gebracht, worauf man oben Dampf einleitet. Je nach der erwünschten Temperatur wählt man verschiedene Flüssigkeiten. Da der Dampf der Substanz in der Röhre unter vermindertem Druck steht, so braucht die Temperatur den gewöhnlichen Siedepunkt der Substanz nie zu übersteigen, und kann sogar, wenn man passende Verhältnisse (grosser Raum, geringe Substanzmenge) wählt, erheblich tiefer liegen.

Die Temperatur ergiebt sich meist genau genug aus dem bekannten Siedepunkt der Heizflüssigkeit. Das Volum wird an der Theilung abgelesen, wobei man auf die Wärmeausdehnung des Glases Rücksicht nimmt. Der Druck ist gleich dem Barometerstand minus der Quecksilberhöhe *ab*, wobei nicht zu vergessen ist, dass die letztere bei höherer Temperatur an der Millimeterskala

am Glas abgelesen ist, und demgemäss reduzirt werden muss. Auch muss oberhalb 100^0 auf den Dampfdruck des Quecksilbers Rücksicht genommen werden; vgl. die Tabelle.

Dampfdruck des Quecksilbers nach Hertz und Regnault (a) und nach Ramsay und Young (b) in Millimetern Quecksilber.

	a	b		a	b		a	b		a	b
0^0	0.0002	—	100^0	0.285	0.270	200^0	18.25	17.02	300^0	242.2	246.8
10	0.0005	—	110	0.470	—	210	25.12	—	310	299.7	304.8
20	0.0013	—	120	0.779	0.719	220	34.9	31.96	320	368.7	373.7
30	0.0029	—	130	1.24	—	230	45.4	—	330	450.9	454.4
40	0.007	0.008	140	1.93	1.763	240	58.8	—	340	548.4	548.6
50	0.014	0.015	150	2.93	—	250	75.8	—	350	663.2	658.0
60	0.028	0.029	160	4.38	4.013	260	96.7	—	360	797.7	—
70	0.051	0.052	170	6.41	—	270	123.0	123.9	370	954.7	—
80	0.093	0.093	180	9.23	8.535	280	155.2	157.4	380	1139.7	—
90	0.163	0.160	190	13.07	—	290	194.5	198.0	390	1346.7	—

Kalibrirung von Gasmessröhren. Gasmessröhren werden wie andere Messgefässe möglichst unter den Umständen kalibrirt, unter denen sie gebraucht werden. Bei dem Messapparat Fig. 85, S. 121 für den Apparat nach V. Meyer wird die verdrängte Luft über Wasser aufgefangen, und es gelten daher alle Regeln, welche S. 103 für die Kalibrirung von Büretten gegeben sind. Messröhren für den Gay-Lussac-Hofmann'schen Apparat müssen dagegen mit Quecksilber trocken ausgewerthet werden. Die Arbeit geschieht nach Bunsen in der Weise, dass man ein kurzes, starkwandiges, einerseits zugeschmolzenes, andererseits eben abgeschliffenes Rohr von 2 bis 10 ccm Inhalt (je nach der zu untersuchenden Röhre) blasenfrei mit Quecksilber füllt, und nach dem Aufdrücken einer eben abgeschliffenen Glasplatte in die umgekehrt aufgestellte Röhre entleert. Man entfernt auch hier durch Bewegen die Luftblasen und liest an der Millimetertheilung die Einstellung des Quecksilbers ab. Alsdann wird eine zweite Portion Quecksilber eingetragen, wieder abgelesen, und so fort. Indem man durch Wägung des Quecksilbergehaltes des Messglases das Volum des letzteren nach S. 100 bestimmt, kann man eine Tabelle zusammenstellen, welche den zu jeder Ablesung gehörigen Inhalt der Röhre angiebt. Des bequemeren Gebrauches der Tabelle wegen berechnet man die Volume, welche für die ganzen Centimeter der Skala gelten, und fertigt sich kleine

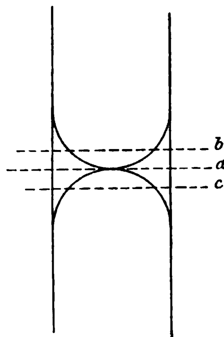


Fig. 89.

Interpolationstafeln (ähnlich, wie sie bei Logarithmentafeln in Gebrauch sind), um die Millimeter und ihre Zehntel berechnen zu können.

Vor Berechnung der Tabelle hat man noch auf den Umstand Rücksicht zu nehmen, dass der Quecksilbermeniskus während der Kalibrirung die entgegengesetzte Lage hat, wie bei dem Gebrauch der Röhre. Der Inhalt ist daher im letzteren Falle um den doppelten Betrag des ringförmigen Raumes grösser, welcher zwischen dem Meniskus und seiner horizontalen Berührungsebene liegt. Um diese Berichtigung anzubringen, dient die nachstehende, von Bunsen angegebene Tabelle.

Durchmesser der Röhre	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1 cm
Berichtigung	0.114	0.106	0.096	0.088	0.076	0.064	0.052	0.040 cm.

Die Tabelle wird in der Weise benutzt, dass die unter „Berichtigung" gegebene Zahl in Centimetern bei der Kalibrirung von der Ablesung an der Millimeterskala des Messrohres in Abrechnung gebracht wird, falls, wie das üblich ist, die Bezifferung vom geschlossenen Ende nach dem offenen hin geführt wird. Die Zahl giebt folgendes an. Denkt man sich den unteren Meniskus in eine Ebene abgeflacht, so würde diese, der Linie *c* entsprechend, das wahre dem eingegossenen Quecksilber entsprechende cylindrische Volum in der Röhre darstellen, und die Korrektur für den Meniskus würde gleich der Entfernung *ac* sein. Wird die Röhre aber in umgekehrter Stellung benutzt, so ist an dem entsprechenden Meniskus weiter die Korrektur *ba* anzubringen, sodass die gesammte Verbesserung *bc* beträgt. Diese Grösse *bc* ist es nun, welche nach Bunsens direkten Messungen in die Tabelle aufgenommen ist.

Neuntes Kapitel.

Wärmeausdehnung, Siedepunkt, Dampfdrucke und kritische Grössen.

Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten. Zur Messung des Einflusses der Temperatur auf das Volum der Flüssigkeiten dienten thermometerähnliche Gefässe, von Kopp Dilatometer genannt. Die einfachste, von Kopp angegebene Form ist, in Fig. 90, *a* gezeichnet; sie besteht aus einer ziemlich weiten Kapillare, an welche unten eine Kugel geblasen ist, und die oben eine heberförmige Krümmung besitzt. Das Instrument wird durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen, zuletzt Siedenlassen der eingesogenen

Flüssigkeit, während das umgebogene Ende in ein die Flüssigkeit enthaltendes Gefäss taucht, gefüllt. Durch Erhitzen des oberen Theiles der Kapillare bis zu dem Punkt, an dem der Flüssigkeitsfaden enden soll, wird die Füllung für die Beobachtung geregelt.

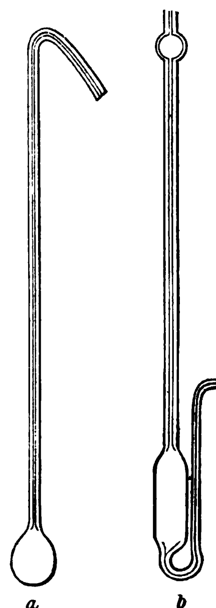
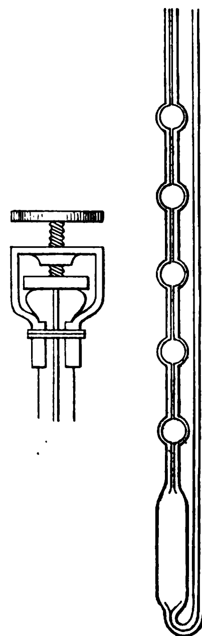


Fig. 90.

Eine verbesserte Form, die ich angewendet habe, ist unter *b* abgebildet. Sie unterscheidet sich von der vorigen durch die unten angesetzte und nach oben geführte zweite Kapillare, welche eine bequemere Füllung gestattet. Man taucht zu diesem Zweck das Dilatometer in umgekehrter Stellung in die entluftete Flüssigkeit, und saugt bei *a*. Nach dem Aufrechtstellen lässt man soviel Flüssigkeit auslaufen, bis die Kapillare zum gewünschten Punkt gefüllt ist, und verschliesst die Oeffnung.

Bei der Anwendung wässeriger Lösungen habe ich den Verschluss einfach durch etwas Siegellack bewirkt. Bei organischen Flüssigkeiten ist dies nicht anwendbar. Man kann dann entweder einen kleinen Hahn anbringen, oder das erweiterte und ebengeschliffene Ende mit Hilfe eines kleinen Bügels mit Druckschraube, die eine Platte gegen die Oeffnung presst, verschliessen. Als Dichtung legt man ein Stückchen dünnes Guttaperchablatt dazwischen. Die Befestigung des Bügels erfolgt, indem man die beiden mit Halbcylindern versehenen Arme des Bügels, die den Hals umfassen, mit dünnem Draht zusammenbindet. Diese Vorrichtung ist besser, als ein Hahn, da man diesen schwerlich bei den wechselnden Temperaturen völlig dicht halten kann; auch wird dieser im Allgemeinen einen etwas grösseren schädlichen Raum bedingen.


Fig. 91. Fig. 92.

Eine dritte Form des Dilatometers ist unter Figur 92 abgebildet. Sie hat den Zweck, die schwierige und unsichere Korrektion, welche die gewöhnlichen Dilatometer mit langer Röhre bezüglich des herausragenden langen Fadens er-

fordern, entbehrlich zu machen, indem die Röhre stark verkürzt wird, so dass das ganze Dilatometer in das Heizbad getaucht werden kann. Zu diesem Zweck ist die Röhre an vier bis sechs Stellen mit ausgeblasenen Erweiterungen versehen, zwischen denen sie einzelne Marken oder kurze Skalen trägt. Man benutzt ein solches Dilatometer derart, dass man durch Aenderung der Temperatur die Flüssigkeit folgeweise auf die einzelnen Marken einstellt, und wenn dies geschehen ist, die zugehörige Temperatur abliest. Durch Anwendung eines (in kleineren Massen ausgeführten Thermostaten kann man leicht erreichen, dass die gefundene Temperatur lange genug konstant erhalten wird, damit man der Gleichheit der Temperaturen des Thermometers und Dilatometers sicher ist. Bequemer ist die Anbringung einiger Skalenstriche (höchstens zehn) statt der einzelnen Marken, da man alsdann die Regulirung der Temperatur nur annähernd zu bewerkstelligen braucht.

Zur Herstellung eines Dilatometers nach Fig. 90 wird zunächst aus einem Vorrath passender Röhren eine möglichst cylindrische ausgesucht, indem man einen Quecksilberfaden von etwa 6 cm Länge in die Röhre bringt, und seine Länge mittelst eines Zirkels an verschiedenen Stellen misst. Hat man ein geeignetes Stück gefunden, welches sich durch die unveränderte Länge des Fadens wesentlich cylindrisch erweist, so versieht man es auf der Theilmaschine mit einer Theilung, etwa Millimeter. Alsdann wird die Röhre kalibrirt (S. 55), worauf schliesslich das Gefäss und die zweite Kapillare, die man ziemlich eng nimmt, angesetzt werden. Man füllt dann das Dilatometer mit Quecksilber, bestimmt dessen Stand bei 0^0 und 100^0, ferner das Gewicht der Quecksilbermenge, und schliesslich das Gewicht eines ziemlich langen Quecksilberfadens, dessen Länge man an verschiedenen Stellen der Röhre bestimmt. Das Mass der Uebereinstimmung der mit der Kaliberkorrektion reduzirten Längen ergiebt, wie gut die Korrektion gelungen ist. Bei der letzten Operation muss die Temperatur des Zimmers abgelesen werden.

Um die Konstanten des Dilatometers zu berechnen, reduzirt man zunächst die Länge l des gewogenen Quecksilberfadens mittelst der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers im Glase, 0.00015 auf Null Grad, und erhält durch Division dieser Länge in das Gewicht die einem Skalentheil entsprechende Gewichtsmenge, die z heissen mag. Von dem Gewicht des Quecksilbers, welches das Dilatometer bei 0^0 bis zum Theilstrich d_0 gefüllt hatte, zieht man den Werth zd_0 ab, und findet so das Gewicht G des Quecksilbers, welches bei 0^0 das Dilatometer bis zum Anfangspunkt der Theilung

füllt. Dieses Gewicht G giebt, durch z dividirt, den Rauminhalt I_0 des Dilatometers bis zum Anfangspunkt der Theilung, ausgedrückt durch den Rauminhalt eines Skalentheils der Röhre. Der Werth von I_0 ist das Mass der Empfindlichkeit des Dilatometers.

Alle Beobachtungen werden so berechnet, dass zu I_0 der abgelesene korrigirte Skalenwerth gefügt wird, woraus sich das entsprechende Volum in der oben erwähnten Einheit ergiebt. Hierzu muss noch die von der Wärmeausdehnung des Dilatometers herrührende Volumzunahme gefügt werden. Um den Ausdehnungskoëfficienten des Dilatometers zu bestimmen, dienen die beiden Ablesungen des Quecksilberstandes bei 0° und bei 100°. Berechnet man in der oben angegebenen Weise die beiden Volume, und dividirt das bei 0° beobachtete in das bei 100° gefundene, so erhält man eine Zahl, die um 1.015 oder 1.016 liegt, und den Unterschied zwischen der Wärmeausdehnung des Quecksilbers und der des Glases darstellt. Zieht man diese Zahl von 1.01821 ab, welches das Volum des Quecksilbers bei 100° darstellt (das Volum bei 0° gleich Eins gesetzt), so erhält man die Ausdehnung des Glases zwischen 0° und 100°, und der hundertste Theil davon ist der Ausdehnungskoëfficient des Glases. Bei sehr genauen Bestimmungen hat man auf den Barometerstand zu achten, aus diesem die Siedetemperatur zu bestimmen, und die am Dilatometer gemachte Ablesung auf 100° zu korrigiren, wenn die Siedetemperatur von 100° abwich. Bei gewöhnlichem Thüringer Glase liegt der Ausdehnungskoëfficient zwischen 0.000028 und 0.000031; Jenenser Thermometerglas hat 0.000024.

Um die Temperaturkorrektion des Dilatometers bequem zu berechnen, drückt man sie am besten gleichfalls in Skalentheilen aus. Zu diesem Zweck multiplizirt man den Werth $I_0 + d_0$ mit 1.01821, und erhält so nach Abzug von I_0 den Punkt, an welchem das Quecksilber bei 100° gestanden haben müsste, wenn das Glas sich nicht ausgedehnt hätte. Wird von dieser Grösse $1.01821\,(I_0 + d_0) - I_0$ der wirklich bei 100° abgelesene Stand des Quecksilbers d_{100} abgezogen, so giebt der Unterschied die Zahl der Skalentheile, um welche sich das Volum des Dilatometers zwischen 0° und 100° vergrössert hat; der hundertste Theil hiervon, der b heissen mag, ist die Korrektion für jeden Temperaturgrad, und zu jeder Volumbestimmung bei t_0 muss die Grösse bt hinzugefügt werden.

Schliesslich ist noch die Korrektion für den herausragenden Faden anzubringen. Aus der noch nicht für die Glasausdehnung korrigirten Ablesung ergiebt sich die scheinbare Ausdehnung der

Flüssigkeit im Glase, die von der mittleren Temperatur des Fadens, welche man durch ein am Dilatometer angebrachtes Thermometer erfährt, bis zur eben vorhandenen Temperatur des Dilatometers zu berechnen ist, indem das Volum bei der Mitteltemperatur als Einheit dient.

Mit dieser scheinbaren Ausdehnung wird die Länge des herausragenden Fadens multiplizirt, wodurch sich die Korrektur wiederum in Skalentheilen ergiebt. Diese letztere Korrektur ist die misslichste von allen, da die Bestimmung der mittleren Temperatur des Fadens sehr unsicher ist und bedingt relativ bedeutende Fehler. Aus diesem Grunde müssen alle sehr genauen Messungen der Ausdehnung von Flüssigkeiten so geführt werden, dass die ganze Röhre an der Temperatur Theil nimmt.

Die vorstehende Beschreibung gilt für die Dilatometer Fig. 90. Will man die Form Fig. 92 anwenden, so hat man den Quecksilberinhalt des Dilatometers und der zwischen den einzelnen Marken belegenen Volume zu bestimmen, was am bequemsten durch Ausfliessenlassen und Wägen geschieht. Der Ausdehnungskoëfficient ergiebt sich am besten, wenn man das Dilatometer bei 0^0 vollständig mit Quecksilber füllt, und das Gewicht, sowie das Gewicht des bei 100^0 ausgetretenen Quecksilbers bestimmt. Als vorläufiges Mass des Volums dient am bequemsten unmittelbar das Gewicht des Quecksilbers, und alles wird, wie vorher in Skalentheilen, in Quecksilbergewicht, bei 0^0 gemessen, ausgedrückt.

Man erhält auf diese Weise schliesslich eine Tabelle von zusammengehörigen Volumen und Temperaturen, erstere in einer willkürlichen Einheit. Indem man die Volume durch den Werth dividirt, welcher bei der Normaltemperatur beobachtet worden ist, erhält man schliesslich alle Volume auf das Volum bei dieser Temperatur als Einheit reduzirt.

Um aus den einzelnen zusammengehörigen Werthen von v und t nun die Beziehung für alle zwischenliegenden Temperaturen zu finden, trägt man entweder die Werthe in Koordinatenpapier und verbindet sie durch eine stetige Kurve, oder man berechnet eine Formel von der Gestalt $v_1 = v_0 (1 + at + bt^2)$. Für Messungen von nicht ausserordentlicher Genauigkeit pflegen die beiden Glieder zu genügen, ein Glied mit t^3 ist nicht erforderlich.

Bestimmung des Molekularvolums von Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt. Durch die von Kopp eingeführte Vergleichung der Molekularvolume, welche die flüssigen Stoffe bei ihren Siedetemperaturen unter normalem Druck aufweisen, wird die Be-

stimmung dieser Grösse besonders häufig ausgeführt. Man kann sie zunächst auf dilatometrischem Wege ermitteln, da es meist nicht schwierig ist, die Flüssigkeiten im Dilatometer einige Grade über ihren Siedepunkt zu erwärmen, ohne dass Sieden eintritt. Kürzer führen aber Methoden zum Ziel, welche die fragliche Grösse unmittelbar ergeben.

Das Prinzip dieser Methoden ist von Ramsay angegeben worden; es besteht darin, dass man ein geeignetes Pyknometer mit der Flüssigkeit füllt und in dem Dampf erwärmt, den dieselbe beim Sieden unter dem fraglichen Druck aussendet. Von den Formen des Pyknometers, welche Ramsay, Schiff und Loth. Meyer angegeben haben, sind die der beiden letzteren die zweckmässigeren. Schiff benutzt ein Pyknometer, welches sich von den Formen Fig. 77 oder Fig. 78 nur dadurch unterscheidet, dass der schmale Theil des Halses etwas länger ist, und statt des Striches eine Theilung trägt. Man erwärmt im Dampfe, lässt etwaige Luft- oder Gasblasen durch Anklopfen oder Nachhelfen mit einem Platindraht entweichen, und entfernt mittelst der Pipette (Fig. 79) soviel von der Flüssigkeit, dass der Meniskus innerhalb der Skala liegt. Nach dem Ablesen der genauen Stellung desselben wird das Pyknometer herausgenommen, verschlossen und nach dem Abkühlen gewogen. Durch vorangegangene Bestimmung der Tara, des Inhalts sowohl des Pyknometers wie des getheilten Halses, und des Ausdehnungskoefficienten erlangt man die Daten zur Berechnung. Sei p die Tara des leeren Pyknometers, g_0 das Quecksilbergewicht bei 0^0 bis zum Anfang, g_s bis zum Ende der Skala, welche s Theile trage, so ist der Inhalt I_0 des Pyknometers bei 0^0 gleich $0.007356\,g_0$, der Inhalt i_0 jedes Skalentheils $0.007356\,\frac{g_s - g_0}{s}$, und hat man daher bis zum Skalentheil n abgelesen, so beträgt der Inhalt $I_0 + n i_0$ bei 0^0; bei der Temperatur t beträgt er $(I_0 + n i_0)\,(1 + \beta t)$, wo β der Ausdehnungskoefficient des Glases ist, der in bekannter Weise bestimmt werden muss. Auch darf die Korrektur für den Meniskus nicht vergessen werden, da bei der Volumbestimmung mit Quecksilber ein konvexer, bei der Untersuchung der Flüssigkeiten ein konkaver Meniskus den Inhalt begrenzt. Bei einigermassen schmalem Hals kann man in erster Annäherung beide Menisken als Halbkugeln ansehen, und hat dann für jeden den Betrag von $1/3$ des Radius des Halses bei der Skalenablesung in An- resp. Abrechnung zu bringen.

Noch bequemer in der Handhabung ist die von L. Meyer angegebene, von Neubeck (Zeitschr. f. ph. Ch. 1, 652, 1887) beschriebene Form des Pyknometers (Fig. 93), bei welcher der Hals in Gestalt einer schmalen Röhre zuerst nach unten geführt, und dann wieder kurz aufgebogen ist. Der Apparat wird in die in einem Kolben siedende Flüssigkeit gebracht, und durch abwechselnde Vermehrung und Verminderung des Druckes gefüllt, während der unterste Theil in die Flüssigkeit taucht. Ist dies ohne nachbleibende Luftblase gelungen, so hebt man den Apparat, der an einem steifen Draht aufgehängt ist, in die Höhe, lässt ihn die Temperatur des Dampfes annehmen, worauf er abgekühlt, gereinigt und gewogen wird. Den Inhalt und die Wärmeausdehnung ermittelt man in gewohnter Weise.


Fig. 93.

Bestimmung von Siedepunkten. Die Zahlenwerthe für die Siedepunkte bestimmter Stoffe ergeben sich meist bei ihrer Herstellung oder Reinigung, welche vielfach auf getheilter Destillation beruht, indem man während der Destillation die Temperatur der Dämpfe beobachtet. Es kommen hierbei wesentlich die für die Thermometrie gültigen Regeln in Frage, insbesondere die Anwendung eines korrigirten Thermometers und die Vermeidung einer erheblichen Korrektion für den herausragenden Faden.

Als Siedetemperatur einer Flüssigkeit ist die der siedenden Flüssigkeit selbst nur bei ganz besonderer Vorsicht zu benutzen, da kleine Ueberhitzungen sich nur schwer vermeiden lassen. Es ist daher Vorschrift, das Gefäss des Thermometers nicht in die Flüssigkeit, sondern in den Dampf zu bringen. Bei der Messung der Siedetemperatur ist der Barometerstand zu beobachten. Auch ist eine Siedeerleichterung durch in das Destillationsgefäss gebrachte Schnitzel von Platin, wasserstoffhaltigem Palladium und dergl. sehr nützlich; besonders wirksam fand ich in vielen Fällen Stückchen von Speckstein. Die von Beckmann angegebene Siedeerleichterung, ein in den Boden des Siedekolbens mit Hülfe von Schmelzglas (S. 86) eingesetztes Stückchen von dickem Platindraht, kann gleichfalls gute Dienste leisten.

Bestimmung von Dampfdrucken. Durch die neueren Arbeiten von Ramsay und Young, Kahlbaum u. A. hat sich herausgestellt, dass die sogenannte statische Methode zur Messung des Dampfdruckes nur sehr schwer einigermassen genaue Resultate giebt. Es liegt dies daran, dass völlig reine Stoffe kaum zu erhalten sind, und dass bei der Messung des Druckes, welchen eine gegebene Flüssigkeit bei gegebener Temperatur im leeren Raume ausübt, spuren-

weise vorhandene Verunreinigungen einen ausserordentlich grossen Einfluss ausüben, entsprechend der geringen Substanzmenge, welche namentlich bei niedrigeren Temperaturen in den Dampfzustand übergeht[1]).

Viel zweckmässiger ist daher das sogenannte dynamische Verfahren, indem man die Stoffe unter bestimmten Drucken sieden lässt, und die zugehörige Temperatur ermittelt. Dieses ist besonders von Ramsay und Young ausgebildet worden und hat von ihnen folgende Gestalt erhalten. Ein Thermometer wird an der Kugel mit passendem porösem Material, Baumwolle oder Asbest umwickelt, und mittelst eines Stopfens luftdicht in eine Siederöhre *S* mit seitlichem Ansatz *r* gesetzt. Durch denselben Stopfen tritt das Rohr eines Hahntrichters *H*, dessen ausgezogene Spitze an der Thermometerkugel mündet. Man verbindet das Ansatzrohr *r* mit einer gekühlten Vorlage und einem grösseren Raum, der als Windkessel dient, um etwaige Druckschwankungen aufzunehmen und setzt das Siedegefäss *S* in ein Bad, dessen Temperatur oberhalb des Siedepunktes der Flüssigkeit unter dem vorhandenen Druck (den man nach Bedarf herstellt, und in der S. 87 u. ff. beschriebenen Weise misst) siedet. Der Versuch wird so geleitet, dass man die Flüssigkeit in den Tropftrichter *H* bringt, die Umhüllung des Thermometers zunächst durch Oeffnen des Hahnes vollständig benetzt, und dann den Hahn so stellt, dass Flüssigkeit in demselben Masse zutritt, wie sie langsam durch *r* abdestillirt.

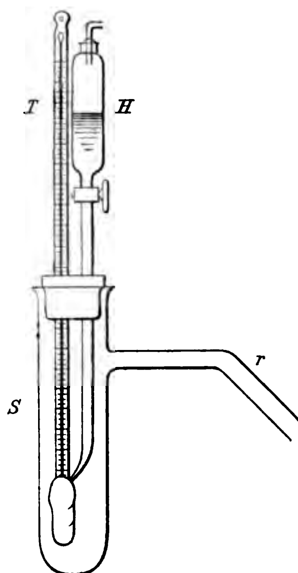


Fig. 94.

Ueber die Anwendung des Beckmannschen Siedeapparates zu ähnlichen Bestimmungen siehe weiter unten.

Methode der Mitführung. In einem mit einem indifferenten Gase erfüllten Raume ist der Dampfdruck einer flüchtigen Flüssigkeit, wie Regnault und Magnus nachgewiesen haben, dem Dampfdruck im leeren Raum sehr nahe gleich, und zwar um so näher je geringer der Druck und somit die Dichte des Dampfes selbst

[1]) Vgl. insbesondere die Versuche von Tammann, Wied. Ann. 32, 683, 1887.

ist. Daraus ergiebt sich ein bequemes Verfahren, namentlich Verhältnisse zwischen den Dampfdrucken sehr ähnlicher Flüssigkeiten, insbesondere von Lösungen zu messen.

Das nächstliegende Verfahren ist, Gasmengen (am bequemsten atmosphärische Luft) von bekanntem Volum durch die Flüssigkeit zu leiten, und aus dem Gewicht der fortgeführten Dampfmenge den Druck zu berechnen. Dieses Gewicht ergiebt sich entweder aus dem Gewichtsverlust der gesammten Flüssigkeit, oder man entzieht dem Gase den Dampf auf eine geeignete Weise, und bringt ihn zur Wägung. Ist V das Volum der Luft, g das Gewicht des Dampfes und m sein Molekulargewicht, so ergiebt sich der Druck aus der Gleichung

$$p_g = 84700 \frac{gT}{mv} \text{ oder } p_h = 6229 \frac{gT}{mv}$$

wo p_g der Druck in Gravitationseinheiten (g pro cm^2) und p_h der Druck in cm Quecksilberhöhe ist. Die Gleichung ergiebt sich daraus, dass für ein Mol des Dampfes $pv = RT$ ist, wo für p_g die Konstante R den Werth 84700, für p_h den Werth 6229 hat.

Bei genauerer Rechnung ist zu berücksichtigen, dass für v nicht das Volum der durchgeleiteten Luft allein, sondern dasselbe vermehrt um das (auf den gleichen Druck reduzirte) Volum des Dampfes zu setzen ist, falls, wie meist der Fall sein wird, nicht das gesammte Volum, sondern der gesammte Druck während des Versuches konstant (gleich dem Atmosphärendruck) geblieben ist. Diese Korrektion ergiebt sich leicht aus $pv = \frac{g}{m} RT$ zu $v = 6229 \frac{gT}{mb}$, wo b der herrschende Barometerstand in cm Quecksilberhöhe ist. Die korrigirte Formel lautet demgemäss für cm Quecksilber

$$p_h = 6229 \frac{gT}{m\left(v + 6229 \frac{gT}{mb}\right)}$$

Derartige absolute Druckbestimmungen wird man indessen selten ausführen, da die Messung des Luftvolums Schwierigkeiten macht, denn dieses muss meist ziemlich gross (2 bis 100 l) genommen werden, wenn man eine genügende Flüssigkeitsmenge verdampfen will. Viel bequemer ist die Bestimmung eines Dampfdruckverhältnisses auf diesem Wege. Die Einzelheiten hierüber werden bei Gelegenheit der Dampfdruckbestimmung an Lösungen angegeben werden.

Kritische Grössen. Von den drei kritischen Grössen lässt sich die kritische Temperatur vermöge der charakteristischen Erscheinungen leicht beobachten. Der genauen Messung steht die Schwierigkeit entgegen, die fragliche, meist ziemlich hoch belegene Temperatur hinreichend gleichförmig und dauernd herzustellen, damit man sicher sein kann, dass das Thermometer und die Flüssigkeit die gleiche Temperatur besitzen.

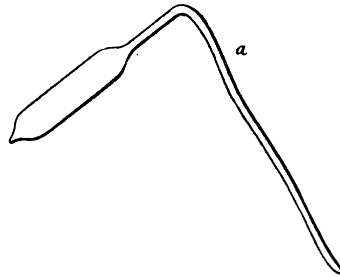


Fig. 95.

Die Flüssigkeit wird in ein 2 bis 3 mm weites, 30 bis 40 mm langes Röhrchen eingeschlossen, das man zuerst in der Gestalt Fig. 95 auszieht, durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen luftfrei zu $^2/_3$ mit der Flüssigkeit füllt und dann bei *a* abschmilzt. Hat man die Kapillare etwas dickwandig ausgezogen, so hält sie sehr hohe Drucke aus; auch die Röhre selbst braucht nicht sehr dickwandig zu sein, 0.7 mm sind völlig genügend. Man füllt mehrere Röhrchen, in denen man den von der Flüssigkeit erfüllten Bruchtheil etwas verschieden, von $^1/_2$ bis $^3/_4$ nimmt.

Die Erwärmung der Röhrchen erfolgt in einem Luftbade, Fig. 96, welches aus drei in einander gesetzten Kästen aus Eisen- oder Kupferblech besteht, die mit Fenstern aus Glimmer an gegenüber liegenden Seiten versehen sind, um die Beobachtung im Inneren zu gestatten. Der mittlere Kasten ist länger als der innere, und trägt unten einige Drahtnetze, welche eine bessere Vertheilung der Heizgase und damit eine gleichförmigere Temperatur bedingen. Das Ganze ist von einem dritten Kasten umgeben, der aussen mit Asbestpappe bekleidet ist. Für den Luftwechsel sind auf dem oberen Boden einige mit Schiebern verschliessbare Oeffnungen vorgesehen, ausserdem sind übereinander liegende

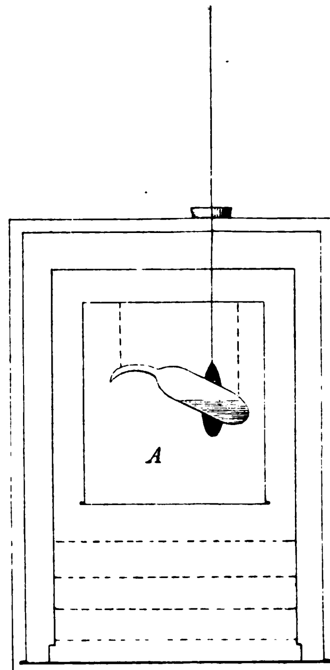


Fig. 96.

Dillen in den Kästen vorhanden, durch welche das Thermometer geht. Das Substanzröhrchen ist an zwei Drathhaken im innersten Kasten befestigt. Geeignete Stopfen, die den höchstem Temperaturen widerstehen, lassen sich aus zusammengepressten Asbest, den man vorher recht vollkommen in Wasser aufgeschlämmt hatte, herstellen.

Es ist wahrscheinlich, dass sich für den gleichen Zweck das von Loth. Meyer[1]) angegebene Luftbad gut wird anwenden lassen. Dieses besteht aus drei in einander gesetzten Cylindern, welche durch einen ringförmigen Brenner geheizt werden, dessen Verbrennungsgase einen mehrfach auf- und absteigenden Weg gehen und den Raum gleichförmig umhüllen. Zur Beobachtung sind gleichfalls seitliche Glimmerfenster anzubringen. Auch könnte der Boden aus einer doppelten Glimmerplatte gemacht werden, durch welche mittelst geneigten Spiegels sowohl die Beleuchtung wie die Beobachtung erfolgt. Eigene Erfahrungen habe ich über diese Luftbäder nicht gesammelt.

Man wiederholt die Beobachtung in dem gleichen Röhrchen einigemal bei aufsteigender wie absteigender Temperatur, wobei man das Verschwinden des Meniskus, resp. das plötzliche Auftreten von Nebeln als Zeichen benutzt, und nimmt aus den Beobachtungen das Mittel; ebenso beobachtet man einige weitere Röhrchen.

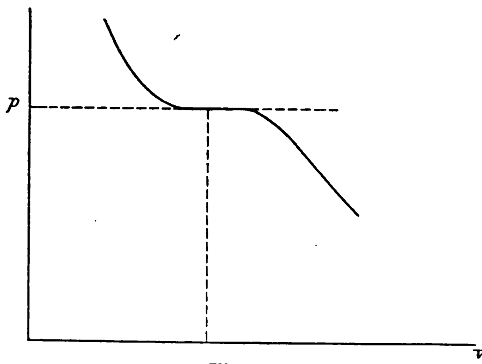


Fig. 97.

Theoretisch gesprochen, sind diese Temperaturen nicht genau die kritische Temperatur, da die Flüssigkeit nur zufällig und ausnahmsweise in solcher Menge im Röhrchen vorhanden sein wird, dass der Inhalt dem kritischen Volum entspricht; meist wird das Volum etwas grösser sein. Da aber bei der kritischen Temperatur die Isotherme in den Koordinaten von Druck p und Volum v die beistehende Gestalt Fig. 97 hat, wo die Tangente im kritischen Punkt horizontal, d. h. parallel der Volumachse liegt, so sieht man, dass eine relativ bedeutende Aender-

1) Ber. 16, 1087. 1883.

ung des Volums nur eine sehr geringe Aenderung des Druckes bedingt, denn beim kritischen Punkt selbst ist $\frac{dp}{dv} = 0$, d. h. die Aenderung des Volums hat dort keinen Einfluss auf den Druck. Es genügt also eine annähernde Herstellung des kritischen Volums, um den Fehler in der kritischen Temperatur auf einen sehr kleinen Betrag zu reduziren. (Der Leser zeichne sich auf Grund der vorhandenen Angaben die kritische Isotherme, z. B. der Kohlensäure, und bestimme den Betrag des Fehlers).

Bei der Ablesung des Thermometers sind die S. 54 gemachten Bemerkungen zu berücksichtigen. Am besten dienen abgekürzte Thermometer von je 50^0 Umfang, die zum grössten Theil in dem Luftbade untergebracht sind.

Kritischer Druck. Die Bestimmung dieser Grösse ist bisher als sehr schwierig angesehen worden; das nachstehende Verfahren welches in meinem Laboratorium von Herrn Altschul ausgearbeitet worden ist, macht die Messung bequemer, als die der kritischen Temperatur.

Von der mit Paraffinöl gefüllten kleinen Schraubenpumpe *P*, die aus einem eisernen Hohlkörper und einer durch eine Stopfbüchse gedichteten Schraube von gleichem Metall besteht, gehen zwei kupferne Kapillaren aus, von denen eine zu dem mit Oel gefüllten Federmanometer *M* geht, die andere mit einer etwa 40 cm langen, 1 bis 2 mm weiten starkwandigen Glasröhre verbunden ist.

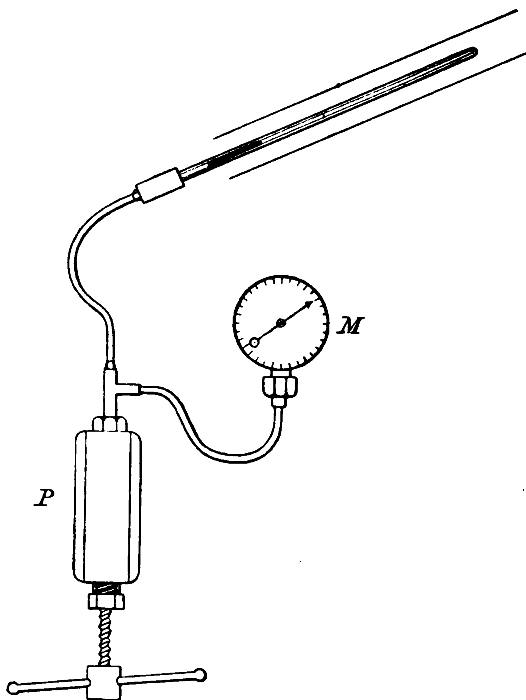


Fig. 98.

Die Glasröhre ist zur Hälfte luftfrei mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt; darauf kommt ein 10 cm langer Quecksilber-

faden. Sie wird in ein mit der Kupferkapillare verlöthetes Mundstück mit Siegellack eingekittet, mit einer dünnwandigen Röhre von 1.5 bis 2 cm Weite umgeben, und in schräger Stellung befestigt.

Nun giebt man durch Zuschrauben der Pumpe einen Druck, welcher etwas unter dem muthmasslichen kritischen Werthe liegt, und erhitzt die oberen 5 bis 7 cm der Röhre durch einen untergestellten Brenner. Nach einiger Zeit tritt Dampf auf. Man erhitzt noch etwas weiter, und erhöht langsam den Druck, indem man den Meniskus beobachtet. In dem Augenblicke, wo der kritische Druck erreicht ist, verschwindet der Meniskus, und vermindert man den Druck, so erscheint er beim kritischen Werth von neuem. Man kann den Versuch in kürzester Zeit viele Male wiederholen, und aus den Ablesungen das Mittel nehmen. Auf die Regelung der Temperatur braucht man keine Sorgfalt zu verwenden; ist die Spitze der Röhre nur oberhalb der kritischen Temperatur, so giebt es, da der untere Theil der Röhre kalt ist, nothwendig an irgend einer Stelle genau die kritische Temperatur, und an dieser Stelle treten die fraglichen Erscheinungen auf. Aendert sich die Temperatur, so wandert diese Stelle in der Röhre an einen anderen Punkt, im Uebrigen bleiben alle Erscheinungen ungeändert.

Zur Bestimmung des kritischen Volums giebt es zur Zeit kein einfaches Verfahren. Das sicherste ist, für eine Anzahl von Temperaturen in der Nähe der kritischen die zusammengehörigen Werthe für die Dichte im flüssigen und im Dampfzustande zu bestimmen. Trägt man diese Werthe gegen die Temperatur in ein Koordinatensystem, so erhält man eine parabelähnliche Kurve, Fig. 99. Die Mittelwerthe m, m_1 .... der zu jeder Temperatur gehörigen Dichten liegen erfahrungsmässig [1]) sehr genau in einer geraden Linie, deren Durchschnitt k mit der Ordinate der kritischen Temperatur die kritische Dichte, den reciproken Werth des kritischen Volums ergiebt.

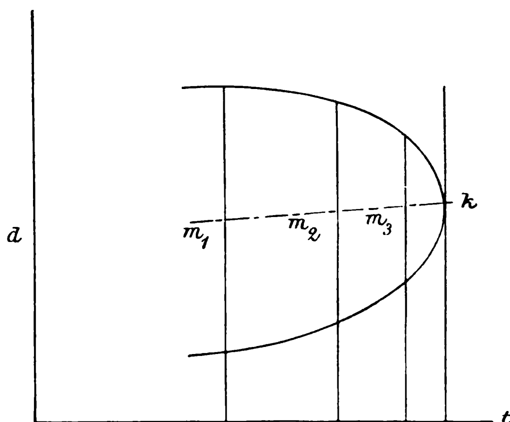


Fig. 99.

[1]) E. Mathias, C. R. 115, 35, 1892.

Zehntes Kapitel.

Kalorimetrische Arbeiten.

Allgemeines. Die bei chemischen oder physikalischen Vorgängen auftretenden oder verschwindenden Wärmemengen ergeben sich meist als Produkt der Temperaturänderung, welche der messende Apparat, das Kalorimeter, erfährt, in die Wärmekapazität desselben, und die Genauigkeit des Ergebnisses ist von der Genauigkeit jeder dieser beiden Grössen in gleicher Weise abhängig. Es nützt daher nichts, die Temperaturänderung mit grosser Genauigkeit zu messen, wenn die Wärmekapazität schlecht bekannt ist, und umgekehrt.

Ueber die Messung der Temperatur ist das vierte Kapitel nachzusehen. Für kalorimetrische Zwecke erweisen sich als am besten geeignet Thermometer, bei welchen ein Grad in 100 Theile getheilt ist, doch kann man unter Umständen bis 1000 Theile gehen. Man lässt zweckmässig die Kapillare am oberen Ende in eine ziemlich weite Kammer auslaufen, welche nach dem Vorschlage von E. Beckmann in der in Fig. 100 angedeuteten Weise am zweckmässigsten angeordnet ist. Indem man von der Quecksilberfüllung des Instrumentes passende Mengen in die Kammer übertreten lässt, kann man es innerhalb weiter Grenzen für beliebige Temperaturgebiete anwendbar machen. Der Umfang eines solchen Thermometers beträgt 5 bis 10 Grade. Um es z. B. zwischen 15° und 20 anwendbar zu machen, erwärmt man es auf 21 bis 22° (was man mittelst eines zweiten Thermometers kontrolirt) und stösst es in aufrechter Stellung auf die flache Hand (oder eine dicke Kautschukunterlage), wodurch das im oberen Theile der Kammer befindliche Quecksilber abreisst. Ist der Faden zu kurz geworden, so erwärmt man, bis der Faden in die Kammer getreten ist, und führt mit dem Thermometer eine schleudernde Bewegung aus, um durch Centrifugalkraft alles Quecksilber der Kammer in deren oberen Theil zu treiben, und mit dem Faden zu vereinigen. Man stellt dann die gewünschte Temperatur her und verfährt, wie vorher angegeben.

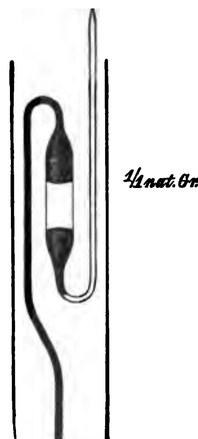


Fig. 100.

Die Untersuchung kalorimetrischer Thermometer hat bezüglich des Kalibers (S. 55) und des Gradwerthes zu erfolgen. Letzterer wird am besten durch Vergleich mit einem geprüften Normalthermometer ausgeführt, wobei man darauf achtet, dass ein möglichst grosser Temperaturunterschied zur Messung gelangt.

Da die vorbeschriebenen Thermometer nur für die Messung von Temperaturänderungen, nicht für die Bestimmung absoluter Temperaturhöhen dienen, so ist die Anbringung eines Eispunktes (mit Hülfe einer kleinen Erweiterung der Kapillare), der sich vielfach auf kalorimetrischen Thermometern vorfindet, überflüssig, und kann, da sie die Herstellung erschwert und daher den Preis erhöht, fortbleiben.

Anklopfen vor der Ablesung, um kapillare Widerstände zu überwinden, und womöglich Ablesen bei ansteigender Temperatur sind auch hier wichtige Bedingungen zur Erlangung genauer Ergebnisse.

Kalorimeter. Die Schwierigkeit der Beschaffung grösserer Mengen der zu kalorimetrischen Versuchen erforderlichen reinen Stoffe legt die Benutzung kleiner Mengen und dem entsprechend kleiner Kalorimeter nahe, doch muss betont werden, dass in der Anwendung zu kleiner Kalorimeter eine der wesentlichsten Fehlerquellen älterer Arbeiten liegt. Nach den speziell dahin gerichteten Untersuchungen Berthelots ist es nicht praktisch, unter $^1/_2$ Liter Inhalt des Kalorimeters herunterzugehen; bei kleineren ist die Abhängigkeit ihres Wärmezustandes von der Umgebung so gross, dass eine sichere Berechnung der Korrektion für die Strahlung nicht mehr gut möglich ist.

Je nach ihrer Anwendung ist das Material der Kalorimeter sehr verschieden. Das beste von allen ist Platin wegen seiner Unveränderlichkeit und geringen Wärmekapazität. Für sehr viele Zwecke reicht man wohlfeiler mit Nickel aus, welches ohne Weiteres sich anwenden lässt, wenn es mit Wasser, neutralen oder alkalischen Lösungen in Berührung kommt. Ziemlich weit gelangt man mit Kalorimetern aus Silber, welches man an den Stellen, welche mit Flüssigkeit in Berührung kommen, vergolden kann.

Die Form der Kalorimeter ist ziemlich ausnahmelos eine cylindrische von kreisförmigem, gelegentlich elliptischem Querschnitt. Es ist unter allen Umständen rathsam, das Kalorimeter mit einem Deckel aus passendem Material zu versehen, um die Verdampfung des wässerigen Inhaltes, welche eine bedeutende Ursache für Temperaturänderungen ist, nach Möglichkeit einzuschränken; aus dem-

selben Grunde empfiehlt es sich, die Cylinder mehr hoch als breit zu machen.

Ein sehr wichtiger Bestandtheil jedes Kalorimeters ist der Rührer, welcher die Aufgabe hat, eine beständige Vermischung des Inhaltes und dadurch eine möglichst vollkommene Ausgleichung der Temperatur in jedem Augenblicke zu bewerkstelligen. Je nach dem allgemeinen Aufbau hat der Rührer verschiedene Formen. Die einfachste ist die einer Platte, welche den Querschnitt des Kalorimeters nahezu ausfüllt und mit den erforderlichen Oeffnungen zum Durchlassen des Thermometergefässes und etwaiger anderer, in das Innere reichender Apparate versehen ist. Bedeutend vollkommener wird die Rührwirkung, wenn man in der Platte *H*-förmige Einschnitte anbringt, und die beiden dadurch entstehenden Lappen in entgegengesetzter Richtung aus der Ebene der Platte herausbiegt. Hierdurch entstehen bei der Bewegung des Rührers schräg verlaufende Strömungen, durch welche eine ausgiebige Vermischung erreicht wird, insbesondere, wenn die neben einander angebrachten *H*-Oeffnungen so geformt werden, dass die verursachten Ströme sich kreuzen.

Von Berthelot ist ein schraubenförmiger Rührer angegeben worden, welcher sehr gelobt wird; er ist allerdings in der Herstellung schwieriger und daher theurer.

Der Betrieb des Rührwerkes geschieht nur bei einzelnen Versuchen mit der Hand; bei einigermassen fortgesetzter Arbeit ist ein mechanischer Antrieb durchaus wünschenswerth. Für diesen Zweck können starke Uhrwerke, kleine elektromagnetische Motoren, Turbinen und dergl. dienen (vgl. S. 77), von denen man durch eine Schnur ohne Ende die Drehung auf eine Stufenscheibe überträgt; durch entsprechende Wahl der Scheibendurchmesser kann man bei gegebener Geschwindigkeit des Motors leicht das erforderliche Tempo hervorbringen. Um die Hubhöhe zu regeln, dient eine verstellbare Kurbel, die sich auf sehr verschiedene Weise herstellen lässt. Einfach und bequem ist es, an der Schnurscheibe eine Schiene anzubringen, welche um *a* drehbar und mittelst einer Schraubenmutter festklemmbar ist, während bei *b* der Stift der Kurbel sich befindet. Je nach der Lage, welche man der Schiene ertheilt, kann man ihre Hubhöhe von Null bis zu ihrer doppelten Länge verändern.

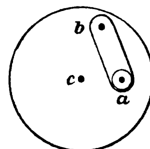


Fig. 101.

Die Uebertragung der Kurbelbewegung auf den Rührer erfolgt mittelst Schnur und Rollen, wobei man durch ein Gegengewicht

das Gewicht des Rührers so weit vermindern, als mit der erforderlichen Geschwindigkeit des Sinkens des Rührers vereinbar ist.

Die Wärmekapazität des Kalorimeters. Der zweite Faktor, dessen Kenntniss zur Berechnung eines kalorimetrischen Ergebnisses nothwendig ist, die Wärmekapazität des Kalorimeters, setzt sich aus der Wärmekapazität des Apparates und seines Inhaltes zusammen. Hier handelt es sich zunächst um den ersteren Werth.

Ist c die specifische Wärme des Materials, aus welchem das Kalorimeter nebst Rührer besteht, und g das Gewicht der an der Temperaturänderung betheiligten Stücke, so beträgt die Wärmekapazität des Kalorimeters cg, welche Grösse als Konstante der Wärmekapazität des Inhalts hinzuzufügen ist. In den meisten Fällen bestehen einzelne Theile des Kalorimeters aus verschiedenem Material, so dass eine Summa von Gliedern $c_1 g_1 + c_2 g_2 + c_3 g_3 + \dots$ an Stelle des einfachen Produktes zu berechnen ist. Von den in Betracht kommenden specifischen Wärmen seien folgende angeführt

Platin	0.032
Silber	0.057
Nickel	0.11
Messing	0.094
Glas	0.19
Quecksilber	0.034

Am meisten Schwierigkeit macht es, die Wärmekapazität des Thermometers zu ermitteln, da man das Glas- und Quecksilbergewicht nicht einzeln ermitteln kann. Hier hilft der günstige Umstand, dass auf gleiche Volume berechnet, die Wärmekapazität von Glas und Quecksilber praktisch gleich, nämlich 0.46 pro ccm ist[1]. Man braucht daher nur das Volum der Thermometerkugel zu bestimmen, um durch Multiplikation mit 0.46 den gesuchten Werth zu erhalten. Die Ausführung dieser Messung gestaltet sich am einfachsten derart, dass man auf der Centigrammwaage ein Becherglas mit Wasser tarirt, das Thermometer mittelst eines Stativs bis zur Ansatzstelle des Quecksilbergefässes einsenkt und die Gewichtszunahme bestimmt, welche das Becherglas in Folge des Auftriebes erfährt.

Eine gewisse Unsicherheit ergiebt sich bei allen diesen Bestimmungen daraus, dass nicht sämmtliche Theile des Kalorimeters

[1]) Quecksilber hat $c = 0.034$, die Dichte 13.56, während Glas $c = 0.19$ und die Dichte 2.4 hat.

in unmittelbarer Berührung mit dem flüssigen Inhalt stehen; insbesondere der obere Rand und der Deckel des Kalorimeters, ein Theil des Stiels, an welchem der Rührer befestigt ist, und der obere Theil des Thermometers nehmen an den Temperaturänderungen nur durch Leitung und daher mehr oder weniger unvollständig Theil. Hier gilt die allgemeine Regel, die zweifelhaften Theile so klein als möglich zu machen. Im Uebrigen fällt der hier zu befürchtende Fehler bei Flüssigkeitsmengen von mehr als 500 g wohl kaum mehr ins Gewicht, und man kann sich ganz wohl mit Schätzungen behelfen, ohne Fehler befürchten zu müssen, die 0.001 der gesammten Wärmekapazität erreichen.

Viel grösser ist der Einfluss, welchen die Wärmekapazität des flüssigen Kalorimeterinhaltes auf das Endergebniss übt, um so mehr, als die specifische Wärme verschiedener Flüssigkeiten nur selten genau bekannt sind. Am einfachsten liegen die Verhältnisse, wenn das Kalorimeter mit Wasser gefüllt ist. Zwar bedingt die sehr hohe Wärmekapazität des Wassers entsprechend geringere Temperaturänderungen für gleiche Wärmemengen; da aber die Herstellung sehr empfindlicher Thermometer heute nicht mehr schwierig ist, und die zu befürchtenden Fehler viel weniger in der mangelnden Empfindlichkeit dieser, als in dem Temperaturaustausch des Kalorimeters mit seiner Umgebung zu suchen sind, so fällt dieser Umstand wenig in's Gewicht, während die leichte Herstellbarkeit reinen Wassers und die verhältnissmässig genaue Kenntniss seiner specifischen Wärme und ihrer Aenderung mit der Temperatur von ausschlaggebender Wichtigkeit sind.

In vielen Fällen, insbesondere denen, wo es sich um Reaktionen zwischen verdünnten Lösungen handelt, dienen andere Flüssigkeiten, beispielsweise die fraglichen Lösungen selbst als kalorimetrische Flüssigkeiten, und die beobachtete Temperaturänderung muss mit ihrer specifischen Wärme multiplizirt werden. Die Thermochemiker haben nur in seltenen Fällen, nämlich wenn konzentrirtere Lösungen zur Verwendung kamen, sich die Mühe der Bestimmung dieser specifischen Wärme genommen, und sich meist mit annähernden Annahmen geholfen. Diese bestehen bei Thomsen[1]) darin, dass er die Wärmekapazität der Lösung gleich der des in ihr enthaltenen Wassers setzt. Man erreicht hierdurch in vielen Fällen eine ganz befriedigende Annäherung an die Wahrheit, doch können auch Fehler bis zu 3 Prozent bei Lösungen auftreten, die 100 Mol Wasser

[1]) Thermochem. Unters. I, Leipzig 1885.

auf ein Mol gelösten Stoffes enthalten, also etwa $\frac{1}{2}$-normal sind, und zwar ebenso im positiven, wie im negativen Sinne. Solche Fehler überschreiten oft weit die von der Thermometerablesung herrührenden, und sollten nach Möglichkeit eingeschränkt werden. Da sie für die gleiche Reaktion im umgekehrten Verhältniss der Verdünnung stehen, so können sie durch Anwendung möglichst verdünnter Lösungen stark eingeschränkt werden, wodurch neben den theoretischen Vortheilen (vollständigere elektrolytische Dissociation) noch praktische in der Verminderung der erforderlichen Substanzmengen bei der Möglichkeit, grosse Flüssigkeitsmengen anwenden zu können, erreicht werden. Die Anwendung von $\frac{1}{10}$- bis $\frac{1}{20}$-Normallösungen unter Benutzung eines in 0.001 getheilten Thermometers ermöglicht z. B. noch die Bestimmung von Neutralisationswärmen auf 0.1 %.

Von Berthelot wird zur Schätzung der Wärmekapazitäten von Lösungen eine ähnliche Rechnungsweise angewendet, nur setzt er die Wärmekapazität seiner Lösungen gleich der eines gleichen Volums Wasser. Die Annäherung ist ungefähr die gleiche wie bei Thomsen's Rechenweise.

Die Wärmeeinheit. Die übliche Definition der Kalorie als der Wärmemenge, welche einem Gramm Wasser zuzuführen ist, um es von 0^0 bis 1^0 C zu erwärmen, führt ausschliesslich in den Lehrbüchern der Physik ein scheinbares Dasein, und ist praktisch nie verwirklicht worden. Vielmehr dient für die Praxis meist als Kalorie die bei Zimmertemperatur (16^0 bis 20^0 C), für die Erwärmung um einen Grad erforderliche Wärmemenge, über deren Verhältniss zur „theoretischen“ Kalorie lange nur Unsicheres bekannt war. Durch eine sehr sorgsame Arbeit von Rowland, mit welcher eine Anzahl neuerer Messungen gut zusammenstimmt, ist ihr Betrag in absolutem Masse oder Ergs folgendermassen ermittelt worden:

Temp.	Eine Kalorie gleich	Temp.	Eine Kalorie gleich
14^0	41.92×10^6 Erg.	20^0	41.79×10^6 Erg.
15	41.89 „	21	41.77 „
16	41.87 „	22	4176 „
17	41.85 „	23	41.75 „
18	41.83 „	24	41.74 „
19	41.81 „	25	41.73 „

Im Sinne der allgemeinen Durchführung des absoluten Masssystems müsste die Rechnung mit Kalorieen aufgegeben und durch die mit absoluten Einheiten oder Erg ersetzt werden. Zur Zeit ist dazu noch kein Anfang gemacht worden.

Ueber die specifische Wärme des Wassers liegt eine neuere Arbeit von Bartoli und Stracciati vor, welche folgende Resultate ergeben hat:

Specifische Wärme des Wassers:

Temp.	wahre spec. W. bei 1^0	mittlere spec. W. zwischen 0^0 und 1^0
0	1.00664	—
1	1.00601	1.00632
2	1.00543	1.00602
3	1.00489	1.00573
4	1.00435	1.00545
5	1.00383	1.00518
6	1.00331	1.00491
7	1.00283	1.00465
8	1.00233	1.00439
9	1.00190	1.00414
10	1.00149	1.00389
11	1.00111	1.00366
12	1.00078	1.00343
13	1.00048	1.00321
14	1.00023	1.00301
15	1.00000	1.00282
16	0.99983	1.00264
17	0.99968	1.00247
18	0.99959	1.00231
19	0.99951	1.00216
20	0.99947	1.00203
21	0.99950	1.00191
22	0.99955	1.00180
23	0.99964	1.00171
24	0.99983	1.00162
25	1.00005	1.00155
26	1.00031	1.00150
27	1.00064	1.00146
28	1.00098	1.00144
29	1.00143	1.00143
30	1.00187	1.00144
31	1.00241	1.00147

Die Gramm-Kalorie ist für thermochemische Zwecke, da die Wärmetönungen auf je ein Mol der fraglichen Stoffe bezogen werden, eine zu kleine Einheit. Die Neutralisationswärme der Salz-

säure mit Natron beträgt beispielsweise 13740 cal., und ist um etwa 30 cal. unsicher, so dass die vorletzte Stelle zweifelhaft und die letzte werthlos ist. Es ist deshalb rationeller, auf die ursprüngliche Festlegung des thermometrischen Temperaturintervalls zurückzugehen, und die Wärmemenge, welche 1 g Wasser zwischen dem Gefrier- und dem Siedepunkt aufnimmt, als Wärmeeinheit anzunehmen. Diese rationelle Kalorie, die annähernd das Hundertfache der theoretischen wie der praktischen ist, und gerade eine zweckmässige Grösse hat, soll mit *K* bezeichnet werden. Ueber ihr Verhältniss zu beiden letzteren ist leider genaues auch nicht bekannt, so dass in den meisten Fällen *K* als der hundertfache Werth der praktischen, bei etwa 18° gemessenen kleinen Kalorie aufzufassen ist.

Allen diesen Schwierigkeiten entgeht man, wie erwähnt, durch Benutzung der absoluten Wärmeeinheit. Die bequemste Potenz derselben wäre 10^{10} Erg, wonach bei 18° $1\ K = 0.4183 \times 10^{10}$ Erg ist, und die in *K* ausgedrückten Wärmetönungen mit 0.4183 zu multiplizieren sind, um sie in der Einheit 10^{10} Erg auszudrücken.

Der Wärmeaustausch mit der Umgebung. Die wesentlichste Fehlerquelle aller kalorimetrischen Bestimmungen liegt in der Unmöglichkeit, den Wärmeverkehr zwischen dem Kalorimeter und seiner Umgebung aufzuheben; man muss ihn daher möglichst klein machen, und bei jedem einzelnen Versuch numerisch bestimmen.

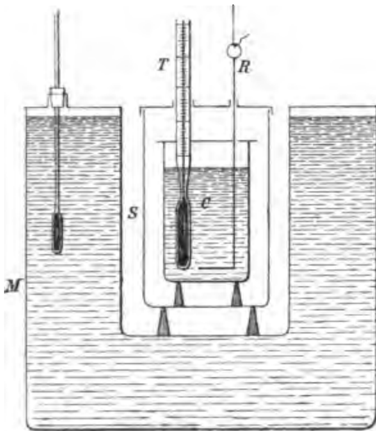


Fig. 102.

Der erste Zweck wird erreicht, indem man das Kalorimeter durch Herstellung einer möglichst gut reflektirenden Aussenseite (metallene Kalorimeter müssen bestens polirt sein), gegen Ausstrahlung möglichst schützt, sodann durch Umgebung mit gleichfalls gut reflektirenden Hüllen (für die polirtes Nickel sehr geeignet ist) die ausgestrahlte Wärme wenigstens theilweise zurücksendet, und schliesslich durch Umgebung mit einem grossen Wasserbade von konstanter Temperatur dafür sorgt, das der noch übrig bleibende Wärmeverkehr so regelmässig wie möglich erfolgt. Dementsprechend ist der Aufbau der in Fig. 102 angedeuteten Gestalt durchzuführen.

C ist das Kalorimeter, welches auf Kegeln von Holz oder ähnlichem, schlechtleitenden Material in dem Schutzcylinder *S* aufgestellt ist; beide sind aus blank polirtem Metall. *M* ist ein aus zwei konaxialen Cylindern zusammengesetzter Wassermantel, dessen Oberflächen gleichfalls am besten polirt sind, und zwischen dessen Wänden eine beträchtliche Wassermenge Platz hat. *T* ist das Thermometer und *R* der Rührer. Die ausserdem noch im Kalorimeter anzubringenden Vorrichtungen, welche je nach dem Zweck mannigfaltig wechseln, sind nicht gezeichnet.

Trotz der Vorsichtsmassregeln ist bei jeder kalorimetrischen Messung der Wärmeaustausch mit der Umgebung zu ermitteln. Am einfachsten ist der Fall, dass die Aenderung der Temperatur des Kalorimeters proportional der Zeit erfolgt. Dann regelt man den Versuch so, dass die Temperatur zu Anfang des Versuches um ebensoviel unter dem Punkte liegt, bei welchem der Wärmeaustausch mit der Umgebung Null ist, wie viel sie hernach über diesen Punkt sich erhebt. Dann ist die anzubringende Korrektur gleichfalls Null, indem sie aus zwei gleichgrossen Werthen von entgegengesetztem Zeichen besteht (Rumford.)

In der Mehrzahl der Fälle trifft die Voraussetzung dieses Verfahrens nicht zu, und man muss ein umständlicheres Verfahren durchführen.

Man beginnt damit, das Thermometer des Kalorimeters in regelmässigen Intervallen, beispielsweise von 20 Sekunden, zu beobachten, und erfährt so die Temperaturänderung, welche das Kalorimeter erleidet. Dieselbe verläuft bei den geringen Aenderungen, um welches es sich hier handelt, proportional der Zeit, und man kann daher, wenn in einem bestimmten Zeitpunkte der erwärmte Körper in das Kalorimeterwasser gebracht wird, die nicht direkt zu beobachtende Temperatur für diesen Moment leicht berechnen. Man setzt die Beobachtungen fort; die Temperatur steigt erst schnell, dann langsamer, erreicht ein Maximum, von dem sie erst sehr langsam, sodann aber mit nahezu gleichförmiger Geschwindigkeit abfällt. Die Beobachtungen während dieser letzten Periode müssen mindestens ebenso lange fortgesetzt werden, wie die vom Beginne des eigentlichen Versuches bis zum Eintritte der gleichförmigen Abnahme.

Hierdurch hat man den Temperaturaustausch zwischen dem Kalorimeter und seiner Umgebung sowohl für die niedrigste, die Anfangstemperatur, wie auch für eine der höchsten sehr nahe Temperatur, am Schlusse des Versuches kennen gelernt. Macht man

nun die für so geringe Temperaturunterschiede, wie sie hier in Betracht kommen, ohne weiteres zulässige Voraussetzung, dass der Wärmeaustausch des Kalorimeters sich seiner Temperatur proportional ändere, so lässt sich berechnen, welches die Maximaltemperatur des Kalorimeters gewesen wäre, wenn gar kein Wärmeaustausch stattgefunden hätte. Nehmen wir an, dass jeder Teil eines Versuches 10 Intervalle gedauert hat, und bezeichnen wir die entsprechenden Temperaturen mit der Nummer des Intervalles als Index, so haben wir zunächst die Vorbeobachtung mit den Temperaturen t_0 bis t_9; t_{10} kann nicht direkt abgelesen werden, da in demselben Momente der Körper in das Kalorimeter gebracht wird. Da innerhalb 9 Intervallen sich die Temperatur um $t_0 - t_9$ geändert hat, so macht das pro Intervall $\frac{t_0 - t_9}{9}$ und die Temperatur t_{10} folgt

$$t_{10} = t_9 + \frac{t_0 - t_9}{9}.$$

Jetzt werden die Temperaturen t_{11} bis t_{20} abgelesen, wir nehmen an, dass alsdann schon wieder die Temperatur sich gleichförmig ändert; wir beobachten t_{20} bis t_{30} und erhalten daraus die Aenderung pro Intervall gleich $\frac{t_{20} - t_{30}}{10}$. Es entspricht somit der mittleren Temperatur der Vorbeobachtung, t_5, die Temperaturänderung $\Delta_5 = \frac{t_0 - t_{10}}{10}$, der mittleren Temperatur der Nachbeobachtung t_{25} die Aenderung $\Delta_{25} = \frac{t_{20} - t_{30}}{10}$, und für jede andere Temperatur t_n wird die Grösse Δ_n nach obiger Annahme bestimmt sein durch die Proportion:

$$(\Delta_n - \Delta_5 : (t_n - t_5) = (\Delta_{25} - \Delta_5) : (t_{25} - t_5)$$

$$\Delta_n = (t_n - t_5)\frac{\Delta_{25} - \Delta_5}{t_{25} - t_5} + \Delta_5.$$

Für t_n sind nun die Mittelwerthe der Temperaturen t_{10} bis t_{20} einzuführen, um die entsprechenden Wärmeverluste des Kalorimeters zu finden, und schliesslich sind die erhaltenen Ausdrücke:

$$\Delta_{10-11} = \left(\frac{t_{10} + t_{11}}{2} - t_5\right)\frac{\Delta_{25} - \Delta_5}{t_{25} - t_5} + \Delta_5$$

$$\Delta_{11-12} = \left(\frac{t_{11} + t_{12}}{2} - t_5\right)\frac{\Delta_{25} - \Delta_5}{t_{25} - t_5} + \Delta_5$$

u. s. w. zu summiren.

Daraus folgt die Summe aller Δ, die wir mit $\Sigma\Delta$ bezeichnen,

$$\Sigma\Delta = \left(t_{11} + t_{12} + t_{13} + \ldots . t_{19} + \frac{t_{10} + t_{20}}{2} - 10\, t_5\right) \frac{\Delta_{25} - \Delta_5}{t_{25} - t_5} + 10\, \Delta_5.$$

Addiren wir den Werth $\Sigma\Delta$, welcher die Summe sämmtlicher Temperaturverluste vom Momente des Eintauchens bis zum vollständigen Ausgleiche darstellt, zur Temperatur des Ausgleichmomentes t_{20}, so erhalten wir die korrigirte Endtemperatur, bis zu welcher das Thermometer gestiegen wäre, wenn gar kein Temperaturaustausch nach aussen stattgefunden hätte, zu $t_{20} + \Sigma\Delta$, welcher Werth in den früheren Gleichungen für die Endtemperatur einzuführen ist.

Will man die Genauigkeit noch weiter treiben, so kann man berücksichtigen, dass nach dem Einbringen des Körpers die Wärmekapazität des ganzen Systems zugenommen hat, und dass daher der zu Anfang bestimmte Temperaturaustausch Δ_5 während der Dauer des Versuches zu hoch angesetzt ist. Man kann diesen Einwurf gänzlich beseitigen, wenn man die Temperatur zu Beginn des Versuches so regulirt, dass gar keine Aenderung stattfindet; anderenfalls genügt es, wenn man statt Δ_5 die Grösse $\Delta_5 \frac{K}{K + k}$ einführt, wo K gleich der Wärmekapazität des Kalorimeters ohne den Körper, $K + k$ die des Kalorimeters mit dem Körper ist; k braucht natürlich nur annähernd bekannt zu sein.

Specifische Wärmen. Feste Körper werden in einem geeigneten Apparate, am besten durch die Dämpfe siedender Flüssigkeiten erwärmt, in das Wasser des Kalorimeters gebracht und abgekühlt. Ist K die Wärmekapazität des Kalorimeters nebst Zubehör γ die zu bstimmende specifische Wärme, m das Gewicht des untersuchten Körpers, t_a die Anfangs-, t_b die Schlusstemperatur des Kalorimeters (beide korrigirt) und t_m die Anfangstemperatur des erhitzten Körpers, so gilt $C\,(t_b - t_a) = \gamma m\,(t_m - t_b)$ und daher

$$\gamma = \frac{C\,(t_b - t_a)}{m\, t_m - t_b)}.$$

Man sieht, dass $t_b - t_a$ und $t_m - t_b$ gleiche relative Genauigkeit haben müssen; ist $t_b - t_a$ z. B. $1^0\,C$, und auf 0.001 genau bestimmt, und ist $t_m = 100^0$, während t_b bei 20^0 liegt, so braucht t_m nur auf 0.08^0 C genau bestimmt zu werden, um die gleiche Fehlergrenze im Resultat zu ergeben.

Zum Erhitzen auf 100^0 bedient man sich einfacher gläserner Dampfmäntel von der Form Fig. 103; die Zu- und Ableitung des

Dampfes wird durch Gummischläuche besorgt, die man allerdings nur bei Wasserdampf anwenden kann. Der Dampfkessel wird möglichst entfernt vom Kalorimeter, am besten in einem benachbarten Raum untergebracht. Die innere Röhre verstopft man während der Erwärmung, die mindestens eine halbe Stunde dauern muss, mit Watte.

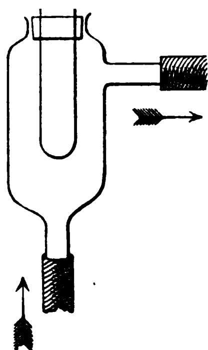


Fig. 103.

Handelt es sich um Erhitzen auf höhere Temperaturen, so benutzt man am besten eine Schutzhülle in der Gestalt eines dickwandigen Metallcylinders, in welchem der Körper erhitzt wird, und in welchem er aus der Heizvorrichtung zum Kalorimeter gebracht werden kann, ohne in der dazu erforderlichen Zeit seine Temperatur merklich zu ändern.

In vielen Fällen, z. B. bei Flüssigkeiten ist es nicht thunlich, den Körper unmittelbar in das Wasser des Kalorimeters zu bringen. Dann schliesst man ihn in eine Hülle, welche die Berührung verhindert. Eine solche Hülle muss die Wärme möglichst gut leiten; befinden sich daher feste Körper in Stücken innerhalb der Hülle, so empfiehlt es sich, den Wärmeaustausch dadurch zu erleichtern, dass man ausserdem noch eine Flüssigkeit in die Hülle bringt. Die Wärmekapazitäten aller dieser Zusätze müssen vorher bestimmt werden, und zwar unter denselben Umständen und an demselben Material, wie bei dem Hauptversuch.

Die Wärmekapazität von Flüssigkeiten, welche in grossen Mengen zu haben sind, wie Salzlösungen u. dergl. kann auch in der Weise bestimmt werden, dass man eine bekannte Wärmemenge der in dem Kalorimeter enthaltenen Flüssigkeit zuführt und die entsprechende Temperaturänderung bestimmt. Die Zufuhr dieser Wärmemenge kann auf verschiedene Weise erfolgen. Man benutzt als „Kalorifere" ein Thermometer mit sehr grossem Quecksilbergefäss, dessen Stiel zwei Marken, z. B. bei 80^0, die andere bei 20^0 trägt, erwärmt es über 80^0 und lässt es langsam erkalten. In dem Augenblick, wo das Quecksilber bei 80^0 steht, senkt man es in das Kalorimeter, und hebt es, wenn das Quecksilber durch die zweite Marke geht, wieder heraus. Die Wärmemenge, welche auf diese Weise übertragen wird, bestimmt man am besten, indem man das Kalorimeter mit Wasser füllt. Ist W die Wassermenge und w die

Wärmekapazität des Kalorimeters nebst Zubehör, so ist die von der Kalorifere abgegebene Wärmemenge q gleich

$$q = (W + w)\ (t_b - t_a)$$

wo t_a die Anfangs-, t_b die Schlusstemperatur (beide korrigirt) des Wassers sind. Wird dann später die Flüssigkeitsmenge W' angewendet, und die Temperaturerhöhung $t'_b - t'_a$ beobachtet, so ist die specifische Wärme c' der Flüssigkeit gegeben durch die Gleichung

$$(W' c' + w)\ t'_b - t'_a) = q$$

$$c' = \frac{q - w(t'_b - t'_a)}{W(t'_b - t'_a)}$$

Die erforderlichen Verhältnisse der Kalorifere lassen sich leicht berechnen. Begnügt man sich mit Temperaturerhöhungen von 1^0, was bei Anwendung genügend feiner Thermometer völlig ausreichend ist, so braucht man bei einem Kalorimeter von 0.5 l Inhalt 500 cal., welche bei einer Temperaturänderung der Kalorifere von 80^0 auf 20^0 eine Wärmekapazität von $\frac{500}{60} = 8.3$ erfordern. Da ein ccm Quecksilber die Wärmekapazität 0.46 hat, so ergiebt dies ein Quecksilbergefäss von 18 ccm Inhalt. Die Kalorifere braucht nicht als vollständiges Thermometer ausgeführt zu werden, vielmehr genügen zwei Striche auf dem Stiel, welche die Anfangs- und die Endtemperatur bezeichnen. Um genügende Empfindlichkeit ohne übermässige Länge des Stiels zu erreichen, erweitert man die Kapillare zwischen beiden Strichen, wodurch die Kalorifere die Gestalt Fig. 104 erhält.

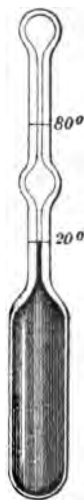


Fig. 104.

Ein solches Instrument wiegt etwa 250 g; will man die relativ grosse Quecksilbermenge sparen, so kann man es mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit füllen. Man erleichtert es dadurch zwar bedeutend, geräth aber in den Nachtheil einer schlechteren Wärmeleitung. Um letzteren auszugleichen, kann man schliesslich das Thermometergefäss aus Metall in Gestalt einer Röhre mit angesetzter Kapillare herstellen, und dem Ganzen eine Form geben, dass es gleichzeitig als Rührer dient.

Statt bestimmte Wärmemengen durch eine Kalorifere zuzuführen, kann man sie auch im Kalorimeter aus chemischer oder elektrischer Energie erzeugen. Das erste Verfahren ist von Thomsen in der Gestalt ausgebildet, dass innerhalb der Flüssigkeit ein Kolben aus Platin untergebracht ist, in dessen Innerem eine ge-

messene Menge Wasserstoff durch Sauerstoff verbrannt wird (Pogg. Ann. **142**, 337, 1871). Die Methode beansprucht einen umfänglichen Apparat; durch geeignete Wahl der chemischen Reaktion könnte sie aber wohl bedeutend vereinfacht werden. Auch die namentlich durch Pfaundler (Sitzungsber. Wien. Ak. **100**, April 1891) ausgebildete elektrische Methode ist ziemlich umständlich in der Herrichtung des Apparates.

Kleinere Flüssigkeitsmengen schliesst man nach dem Vorgange Marignacs in Flaschen von Platin, durch deren Stopfen ein Thermometer geht; Schiff hat der Platinflasche, um die Oberfläche und dadurch die Wärmeabgabe zu erhöhen, einen kreuzförmigen Querschnitt gegeben, und benutzt sie als Rührer. Man muss insbesondere bei flüchtigen Flüssigkeiten Sorge tragen, dass die Flasche möglichst vollständig gefüllt ist, da sonst durch die Verdichtungswärme des gebildeten Dampfes Fehler entstehen.

Schmelzwärme. Das allgemeine Verfahren besteht darin, dass zunächst die specifische Wärme des Stoffes in festem und flüssigem Zustande (c_1 und c_2) bestimmt wird. Man ermittelt dann, welche Wärmemenge der Stoff von einer Temperatur t_a, welche über dem Schmelzpunkt t_0 liegt, bis zu der unterhalb des Schmelzpunktes liegenden Temperatur t_b des Kalorimeters abgiebt; diese Wärmemenge sei für die Gewichtseinheit gleich q. Dann ist die Schmelzwärme λ

$$\lambda = q - c_1 (t_0 - t_b) - c_2 (t_a - t_0).$$

Experimentell gestaltet sich der Versuch so, dass man mit der in einem geeigneten Gefäss (Platin- oder Silberflasche) mit Thermometer enthaltenen Substanz drei Abkühlungsversuche macht, von denen zwei oberhalb des Schmelzpunktes beginnen. Liegt z. B. der Schmelzpunkt bei 50°, so erwärmt man auf 70° oder 80°, auf 55° und auf 45°. Aus der Verbindung ersten und zweiten Versuchs ergiebt sich die spezifische Wärme des flüssigen Stoffes, aus dem dritten die des festen Stoffes, und damit hat man das Material, um aus dem zweiten die Schmelzwärme nach der oben angegebenen Formel zu berechnen.

Zuweilen lässt sich die Substanz leicht überkalten. Geht die Ueberkaltung bis auf die Temperatur des Kalorimeters, so braucht man nur, nachdem der Temperaturausgleich eingetreten ist, die Erstarrung durch Berührung mit einer Spur der festen Substanz einzuleiten, um unmittelbar die Schmelz- oder vielmehr die Erstarrungswärme bei der Temperatur des Kalorimeters zu erfahren. Diese ist allerdings von der Schmelzwärme bei der Schmelztemperatur

verschieden, und zwar um $\varDelta(c_2 - c_1)$ zu klein, wo $\varDelta$ der Unterschied zwischen dem Schmelzpunkt des Stoffes und der Temperatur des Kalorimeters, c_2 die specifische Wärme des Stoffes in flüssiger, und c_1 in fester Gestalt bedeutet. Die Schmelzwärme λ_s beim Schmelzpunkt ergiebt sich daher aus der Schmelzwärme λ_t bei t^0 nach

$$\lambda_0 = \lambda_s + \varDelta(c_2 - c_1).$$

Lässt sich die Ueberkaltung nicht bis zur Temperatur des Kalorimeters, wohl aber etwas unter dem Schmelzpunkt erzielen, so stellt man zwei Versuche an, bei denen man von der gleichen Temperatur ausgehend einmal mit fester, das andere Mal mit flüssiger Substanz arbeitet. Der Unterschied der an das Kalorimeter abgegebenen Wärmemengen ist wieder gleich der Schmelzwärme bei der fraglichen Temperatur und muss, wie angegeben, korrigirt werden, wenn die Schmelzwärme beim Schmelzpunkt ermittelt werden soll.

Es hat daher sowohl theoretische wie technische Vortheile, die Ueberkaltung nur in geringem Masse, um einige Zehntel Grade, stattfinden zu lassen. Bei welcher Temperatur während der schnellen Abkühlung im Kalorimeter die Erstarrung erfolgt, ist gleichgiltig, falls sie nur überhaupt stattfindet.

Liegt der Schmelzpunkt unterhalb der Temperatur des Kalorimeters, so wird in ganz entsprechender Weise unter vorgängiger Abkühlung verfahren.

Dampfwärme. Man leitet die Dämpfe in einen Kondensator, welcher sich im Kalorimeter befindet und bestimmt zunächst die Wärmemenge w, welche die Dämpfe von der Temperatur des Siedepunktes bis zu der des Kalorimeters abgeben. Zieht man hiervon die aus der specifischen Wärme der Flüssigkeit zu berechnende Wärmemenge ab, welche der verflüssigte Dampf zwischen den gleichen Temperaturen abgegeben hat, so erhält man die Dampfwärme bei der fraglichen Siedetemperatur.

Die zu überwindenden Schwierigkeiten liegen hier einerseits darin, dass der Dampf Flüssigkeit mitnimmt, wodurch das Resultat zu klein ausfällt, andererseits in der Wärmeleitung durch das Dampfrohr, wodurch das Resultat zu gross wird. Den ersten Fehler hat R. Schiff (L. A. **234**, 338. 1886) vermieden, indem er an das schwach ansteigende Rohr, durch welches der Dampf aus dem Siedekolben zugeleitet wird, einen silbernen Ansatz von der in Fig. 105 gezeich-

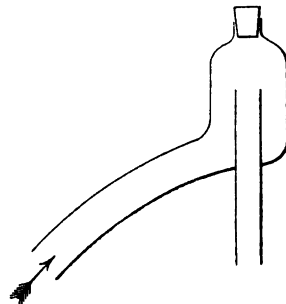


Fig. 105.

neten Gestalt befestigte, durch welchen der Dampf von mitgerissener Flüssigkeit befreit wird; aus dem senkrechten Rohr tritt der Dampf in den im Kalorimeter liegenden Kühler, dessen Gewichtszunahme m das Gewicht des Dampfes angiebt. Ist q die im Kalorimeter gemessene Wärmemenge, t_s die Siedetemperatur, t_a und t_b die Anfangs- und Endtemperatur des Kalorimeters, so gilt für die Dampfwärme l die Gleichung

$$q = ml + mc\left(t_s - \frac{t_a - t_b}{2}\right)$$

woraus sich ergiebt

$$l = \frac{q}{m} - c\left(t_s - \frac{t_a - t_b}{2}\right);$$

hierbei ist c die specifische Wärme der Flüssigkeit, die nach S. 152 zu bestimmen ist.

Neben diesem Verfahren lässt sich noch eine **Abkühlungsmethode** anwenden, welche darauf beruht, dass man eine gewogene Menge der Flüssigkeit in einem geeigneten Gefäss in das Kalorimeter bringt und dort verdampfen lässt. Handelt es sich um Flüssigkeiten, deren Siedetemperatur unterhalb der des Kalorimeters liegt, so braucht man nur das Verdampfen durch einen eingeschalteten

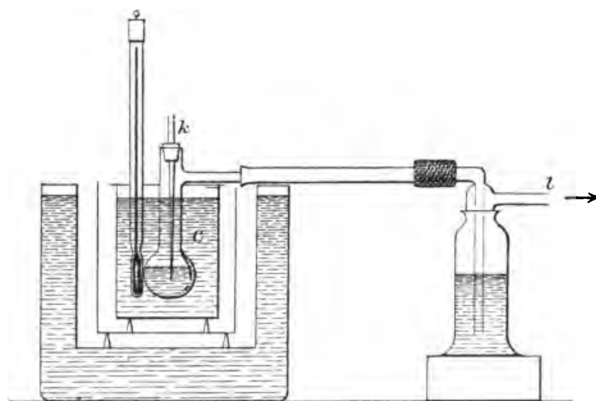


Fig. 106.

Hahn zu regeln. Flüssigkeiten mit Siedetemperaturen bis 50° oder 60° verdampfen noch schnell genug in einem Luftstrom, um auf diese Weise untersucht zu werden, indem man sie in eine Art dünnwandiger Waschflasche bringt, welche in das Kalorimeter gesenkt wird.

Auch kann man die Siedetemperatur durch Anwendung einer Luftpumpe bedeutend herabsetzen; man verfährt dann so, dass man

ein die Flüssigkeit enthaltendes gewogenes Kölbchen durch ein Schliffstück mit einer Luftpumpe unter Zwischenschaltung eines Windkessels verbindet; zweckmässig ist auch die Einschaltung einer Vorrichtung zur Verdichtung der Dämpfe durch Anwendung von Kälte oder chemischen Absorptionsmitteln. Um das unter solchen Umständen leicht auftretende Stossen zu vermeiden, wird man gut thun, einen ganz geringen Luftstrom mittelst einer Kapillaren durch die Flüssigkeit zu leiten. Der Apparat erhält dann die Form, welche in Fig. 106 schematisch angegeben ist; *C* ist das Kalorimeter, in welchem sich das Kölbchen mit der Kapillare *k* befindet; bei *l* ist die Luftpumpe angesetzt. Man hat dafür zu sorgen, dass das Dampfrohr etwa 1 cm weit, da sonst die Verdampfung sehr verlangsamt wird.

Durch diese Methoden erhält man die Dampfwärme unterhalb der gewöhnlichen Siedetemperatur; man berechnet sie für die Mitteltemperatur des Kalorimeters und wendet zweckmässig den Rumford'schen Kunstgriff (S. 149) an. Die Dampfwärme ist eine Funktion der Temperatur, und nimmt nahezu proportional derselben ab, so dass man hat $l_t = l_0 - kt$, wo l_0 für 0^0, l_t für t_0 gilt und k ein von der Natur der Flüssigkeit abhängiger Koëffizient ist.

Lösungswärme. Flüssige und feste Körper, letztere im Zustande eines möglichst feinen Pulvers, werden auf die Temperatur des Kalorimeters gebracht und dann in dem Wasser desselben aufgelöst. Am bequemsten erreicht man dies, wenn man die Stoffe in gewogene dünnwandige Kugeln oder Cylinder einschmilzt, diese in das Kalorimeter einsenkt und nach erfolgtem Temperaturausgleich zertrümmert, um den Inhalt zur Lösung zu bringen. Dies Verfahren versagt zuweilen in solchen Fällen, wo die Reaktion sehr heftig ist, doch kann man sich da häufig durch die Anwendung mehrerer kleiner Substanzkugeln helfen; geht das nicht, so hat man je nach der Natur des Falles auf andere Weise für eine langsame und regulirbare Wechselwirkung zwischen der Substanz und dem Wasser Sorge zu tragen. Ferner ist die Methode nicht anwendbar, wenn es sich um Salze handelt, die wie wasserfreies Natrium- und Magnesiumsulfat unter solchen Umständen zu harten Kuchen zusammenbacken, welche sich hernach nur äusserst langsam lösen. Solche Salze bringt man in ein Wägeglas, welches man nach Art der Pfefferbüchsen mit einem grobmaschigen Sieb versieht, und streut das Pulver in möglichst vertheiltem Zustande in das Wasser, wodurch das Zusammenbacken völlig vermieden werden kann.

Gase leitet man unmittelbar in das Wasser des Kalorimeters, wobei man je nach der grösseren oder geringeren Leichtigkeit der

Absorption für eine entsprechend ausgiebige Berührung, insbesondere durch die Bildung kleiner Blasen, Sorge zu tragen hat. Die Bestimmung der gelösten Menge wird wohl ausnahmelos durch die Analyse des Kalorimeterinhaltes erfolgen; daher ist es ohne Bedenken, wenn etwas Gas ungelöst entweicht. Denn der einzige Fehler, welcher dadurch bedingt wird, ist die Mitführung einer entsprechenden Menge Wasserdampf, dessen latente Wärme dem Kalorimeter verloren geht; doch ist, wie man sich durch Rechnung überzeugen wird, dieser Fehler meist verschwindend klein.

Kalorimeter mit Reaktionskammer. Chemische Vorgänge, welche ohne Berührung mit dem Wasser des Kalorimeters ausgeführt werden sollen, lässt man in einer Kammer erfolgen, welche in das Wasser versenkt ist, und je nach dem besonderen Zweck aus Glas, Platin oder anderem Material besteht. Für sehr viele Zwecke kann man sich z. B. eines etwas weiten Proberöhrchens bedienen, welches durch den Deckel des Kalorimeters geführt wird. Die reagirenden Stoffe werden, zunächst in Glaskügelchen eingeschlossen oder sonst vor dem Eintritt in die Reaktion geschützt, in die Kammer gebracht; nach erfolgtem Temperaturausgleich lässt man durch Zertrümmern der Kügelchen oder sonst auf geeignete Weise den Vorgang eintreten und sorgt durch entsprechendes Rühren dafür, dass die erzeugte Wärme möglichst schnell an das Kalorimeterwasser abgeführt wird. Entwickeln sich Gase, so kann man sie mittelst eines seitlichen Ansatzes durch eine im Kalorimeter liegende Kühlschlange führen, wobei die Reaktionskammer natürlich verschlossen bleiben muss.

Reaktionen in verdünnten Lösungen. Eine grosse Anzahl von Vorgängen, namentlich die überaus wichtigen mit der Salzbildung zusammenhängenden, erfolgt auch in sehr verdünnten Lösungen so schnell, dass sie der kalorimetrischen Messung zugänglich sind. Der entsprechende kalorimetrische Apparat erlangt bei derartigen Versuchen eine besondere Gestaltung durch den Umstand, dass zwei Flüssigkeitsmengen von annähernd gleichem Volum vermischt werden müssen. Die von früheren Forschern gelegentlich gehandhabte Methode, eine der beiden Flüssigkeiten in einem dünnwandigen Becher oder Kolben unterzubringen, diesen in der anderen, im Kalorimeter enthaltenen Flüssigkeit schwimmen zu lassen, und anzunehmen, dass nach einiger Berührung beide gleiche Temperatur haben, ist für genaue Messungen nicht geeignet; vielmehr muss eine gesonderte Messung der Temperaturen beider Theile ausgeführt werden.

Die geeignetste Anordnung ist von J. Thomsen angegeben, und besteht in einem Gefäss mit Bodenventil, welches oberhalb des Kalorimeters so angebracht ist, dass der Inhalt sich beim Lüften des Ventils in das Kalorimeter ergiesst. Ich finde es praktisch, dieses Gefäss aus Glas herstellen zu lassen, denn da seine Wärmekapazität nicht in Frage kommt, so sind gläserne Gefässe nicht nur wohlfeiler, sondern allgemeiner und wegen ihrer Durchsichtigkeit auch angenehmer in der Anwendung. Der Apparat ist unter Fortlassung bekannter Theile in Fig. 107 gezeichnet; unten ist das Kalorimeter mit seinem Thermometer *T* und Rührer *R*, oben das Hilfsgefäss mit der gleichen Ausstattung *t* und *r*, sowie dem mittelst einer Glasstange bethätigten Ventil *v*. Das obere Gefäss ist natürlich gegen den Wärmeverkehr mit der Umgebung gleichfalls durch metallene Cylinder zu schützen.

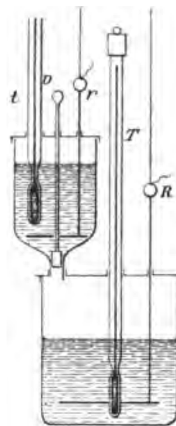


Fig. 107.

Das wesentliche bei dieser Anordnung ist die Anwendung zweier Thermometer, welche beide während des ersten Theiles der Messung abgelesen werden. Sie müssen daher völlig vergleichbar gemacht werden, indem man sie in ein gemeinsames grosses Wasserbad bringt, und sorgfältig (bei ansteigender Temperatur!) die zusammengehörigen Ablesungen aufzeichnet. Ob die Reduktion richtig ausgeführt ist, erkennt man nach Thomsens Vorgange am besten daran, dass man das Mischungskalorimeter oben und unten mit Wasser beschickt und die beiden Wassermassen zusammentreten lässt; die nach der untenstehenden Formel zu berechnende Wärmetönung muss Null sein, und aus den Abweichungen von diesem Werth ersieht man die Fehlergrenze der Anordnung.

Die im Kalorimeter auftretende Wärmetönung q ergiebt sich, wenn A die Wärmekapazität[1]) der oberen, B die der unteren Flüssigkeit, t_a und t_b die entsprechenden Temperaturen, t die Endtemperatur (sämmtlich korrigirt) und b die Wärmekapazität des Kalorimeters mit Zubehör ist, nach der Formel

$$q = A\,(t - t_a) + (B + b)\,(t - t_b)$$

wobei die Voraussetzung gemacht ist, dass die Wärmekapazität des

1) Unter Wärmekapazität wird hier wie immer das Produkt aus der spezifischen Wärme und dem Gewicht des Stoffes verstanden, resp. bei einem zusammengesetzten System die Summe aller derartigen Produkte.

Reaktionsproduktes gleich der Summe der Wärmekapazitäten A und B der beiden Lösungen vor der Reaktion ist. Für A und B wird (S. 145) gewöhnlich die Wärmekapazität (oder das numerisch gleiche Gewicht) des Lösungswassers gesetzt, was um so mehr zutrifft, je verdünnter die Lösung ist.

Es ist nicht zu übersehen, dass in der Anwendung zweier Thermometer eine Fehlerquelle liegt, und die Ausbildung eines Verfahrens derart, dass die Temperatur beider Flüssigkeiten vor dem Versuch völlig gleich gemacht wird, was durch ein passendes Thermoskop, etwa ein Thermoelement oder ein Leslie'sches Differentialthermometer mit einer Genauigkeit, welche die des Thermometers übertreffen muss, zu kontroliren wäre, würde einen Fortschritt bedeuten, wenn der Apparat genügend einfach gestaltet werden könnte.

Verbrennungswärme. Das beste Verfahren zur Bestimmung von Verbrennungswärmen besteht in der von Berthelot eingeführten Verbrennung mit auf 25 Atmosphären komprimirtem Sauerstoff in einem geschlossenen Gefäss. Das Verfahren war durch die Kostbarkeit des Apparates, der mit Platin ausgekleideten „kalorimetrischen Bombe" lange nahezu unzugänglich; nachdem aber Mahler die Platin-Auskleidung durch eine solche von Email ersetzt hat, ist der Apparat für 400 bis 500 Mk.[1]) käuflich und daher allgemeiner Anwendung fähig.

Der Sauerstoff wird am bequemsten in stählernen Flaschen auf 100 Atm. verdichtet[2]) angewendet, wobei man zwei Flaschen an ein T-Rohr setzt, so dass, wenn der Druck in der einen unter 25 Atm. gefallen ist, man die Füllung bis auf diesen niederen Druck beginnt und aus der zweiten, frischen Flasche bis auf 25 Atm. ergänzt (Stohmann).

Die zu verbrennende Substanz wird, wenn sie fest ist, mittelst einer kleinen Presse (Pastillenpresse der Apotheken) in die Gestalt von Scheibchen gebracht. Flüssigkeiten werden in Ballons aus Kollodium eingeschlossen.

Die Berthelot'sche Bombe, resp. die Mahler'sche „Granate" enthält im Inneren eine an einem starken Träger von Platin befestigte Schale von gleichem Metall, in welche die Substanz kommt. Dieser Träger ist am Deckel befestigt; von demselben, aber gegen elektrische Leitung isolirt, geht ein zweiter Platinstab bis in die Nähe der Schale, und zwischen beide Stäbe wird ein Stückchen

---

1) Bei Golaz, Paris.

2) Von Elkan, Berlin zu beziehen.

haarfeinen Eisendrahts befestigt, welcher zur Zündung dient, indem er mittelst eines elektrischen Stromes glühend gemacht wird.

Durch den Deckel geht ferner mittelst einer Stopfbüchse eine der Länge nach durchbohrte Schraube, welche am Ende ein Kegelventil trägt. Sie dient zum Ein- und Auslassen der Gase.

Das Verfahren besteht darin, dass man zunächst die gewogene Substanz in das Schälchen bringt, den Eisendraht befestigt, und nun den Deckel mittelst eines zwischengelegten Bleiringes mit dem Körper, welcher ein wenig Wasser enthält, luftdicht verschraubt. Das Schraubenventil wird durch Zurückdrehen geöffnet, mit dem Sauerstoffcylinder verbunden, und nun wird durch Oeffnen des Ventils in letzteren so viel Sauerstoff eingelassen, bis das Manometer 25 Atm. zeigt. Nun wird die „Granate“ durch Zudrehen des Ventils verschlossen und in das Kalorimeter gebracht. Nach dem Ausgleich der Temperatur und den erforderlichen Beobachtungen über den Gang des Thermometers verbindet man den Körper des Deckels und den oben erwähnten isolirt eingesetzten Platindraht mit den beiden Polen einer kleinen Batterie, wodurch der Eisendraht erglüht, verbrennt, und durch die herabtropfenden Kügelchen von weissglühendem Oxyduloxyd die Substanz entzündet.

Bei der Berechnung wird wie gewöhnlich verfahren. Die grosse Masse der Bombe, welche aus verschiedenem Material besteht, bedingt eine möglichst sorgfältige Messung ihres Wasserwerthes. Man kann dies empirisch thun, indem man zwei Verbrennungen derselben Substanz bei verschiedener Füllung des Kalorimeters mit Wasser ausführt. Seien diese Substanzmengen m_1 und m_2, Δ_1 und Δ_2 die zugehörigen Temperaturerhöhungen, so gelten zunächst folgende Gleichungen

$$\frac{q_1}{m_1} = \Delta_1 (K + k_1), \qquad \frac{q_2}{m_2} = \Delta_2 (K + k_2)$$

wo q_1 und q_2 die entwickelten Wärmemengen, K die gesuchte Wärmekapazität der Bombe und k_1, resp. k_2 die beiden Wassermengen im Kalorimeter sind. Da wegen Anwendung derselben Substanz ferner $\frac{q_1}{m_1} = \frac{q_2}{m_2}$ sein muss, so gilt $\Delta_1 (K + k_1) = \Delta_2 (K + k_2)$ und

$$K = \frac{k_2 \Delta_2 - k_1 \Delta_1}{\Delta_1 - \Delta_2}$$

Da es sich um eine Differenzbestimmung handelt, sind die Verhältnisse der Genauigkeit nicht sehr günstig; man hat daher die Versuche mehrfach zu wiederholen.

Auch kann man die Wärmekapazität der Bombe bestimmen, indem man eine Substanz von bekannter Verbrennungswärme, z. B. Naphtalin (9693 cal. pro Gramm) verbrennt, und aus der Gleichung $\frac{v}{m} = \Delta (K + k)$ den Werth von K berechnet, indem $\frac{v}{m} = 9693$ ist, und Δ sowie k sich aus der Beobachtung ergeben.

Von Korrekturen ist ausser der gewöhnlichen für den Temperaturaustausch mit der Umgebung die Verbrennungswärme des Eisendrahts mit 1572 cal. pro Gramm in Rechnung zu bringen. Ferner bildet sich stets etwas Salpetersäure auf Kosten des im Sauerstoff vorhandenen Stickstoffs. Die Bildungswärme der Salpetersäure beträgt 14900 cal. für ein Mol in verdünnter wässeriger Lösung; man bestimmt die gebildete Menge durch Titriren mit $\frac{1}{10}$-Normal-Alkali.

Ueber das Verfahren bei Stoffen, die Schwefel[1]), Chlor, Brom oder Jod[2]) enthalten, sind die Arbeiten von Berthelot und seinen Schülern nachzusehen.

Das Eiskalorimeter. Ein für bestimmte Zwecke sehr geeignetes Instrument ist das von Bunsen erfundene Eiskalorimeter, welches den Vorzug besitzt, sehr kleine Wärmemengen noch messbar zu machen, dagegen freilich den Nachtheil umständlicher Herrichtung und Wartung. Seine Genauigkeit wird vielfach überschätzt; der relative Fehler wird dem des Mischungskalorimeters, beiderseits normale Verhältnisse vorausgesetzt, annähernd gleich sein. Der wesentlichste Vortheil des Eiskalorimeters besteht in seiner Unabhängigkeit von der Zeit; da es bei konstanter Temperatur bethätigt wird, so kann der Wärmeaustausch mit der Umgebung auf Null gebracht werden, und man wird in den Stand gesetzt, sehr langsam verlaufende Wärmetönungen mit fast derselben Genauigkeit zu messen, wie augenblickliche.

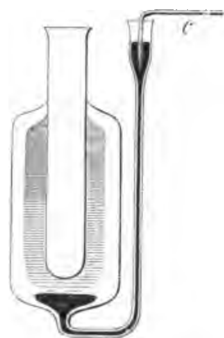


Fig. 108.

Das Bunsen'sche Eiskalorimeter besteht aus zwei in einander gesetzten gläsernen Cylindern, Fig. 108, deren Zwischenraum mit Wasser und Quecksilber gefüllt ist. Das Wasser wird zunächst einige Zeit in einem Becherglase ausgekocht; gleichzeitig bringt man in den ringförmigen Raum des Kalorimeters etwas Wasser, welches gleich-

[1]) A. ch. ph. **22**, 173. 1891.

[2]) ib. **23**, 507. 1891.

falls im Sieden erhalten wird; schliesslich taucht man das Seitenrohr des Kalorimeters in das Wasser im Becherglase und entfernt die Flamme unter dem Kalorimeter: das Wasser steigt dann luftfrei hinein. Ist das Kalorimeter gefüllt, wobei regelmässig noch eine kleine Dampf-Luftblase nachbleibt, so lässt man diese in dem schmalen Rohr aufsteigen und füllt Quecksilber hinein, während das Kalorimeter aufrecht gehalten wird. Während des Erkaltens muss man Sorge tragen, dass das Seitenrohr stets mit Quecksilber gefüllt bleibt; schliesslich lässt man durch Neigen des Kalorimeters Wasser in das Seitenrohr übertreten, das man durch Quecksilber verdrängt, bis das Volum des letzteren mindestens $\frac{1}{10}$ vom Volum des Wassers ist.

Alsdann wird das Kalorimeter in Eis gesetzt; nach der Abkühlung auf annähernd 0^0 bringt man in den inneren Cylinder eine gelegentlich zu erneuernde Kältemischung aus Eis und Alkohol, bis sich dieser mit einem Cylinder von Eis umkleidet hat, welcher die äussere Wand des Kalorimeters nahezu erreicht. Dabei tritt ein grosser Theil des Quecksilbers wieder aus.

Unterdessen hat man ein Gefäss aus Glas oder Porzellan, dessen Grösse so bemessen ist, dass das Kalorimeter darin bis nahe zum oberen Ende des inneren Rohres versenkt werden kann, mit destillirtem Wasser und reinem Eis gefüllt, und es in einem grösseren Gefäss (einem hölzernen Zuber) fest aufgestellt, so dass es von allen Seiten mit Eis umgeben werden kann. Das vorbereitete Kalorimeter wird in einem übergreifenden Deckel befestigt, welcher auf das innere Gefäss passt, in dieses versenkt, worauf das Ganze in dem grösseren Gefäss vollständig in Eis verpackt wird. Vorher war die Kältemischung aus dem inneren Cylinder entfernt, und dieser zu einem Viertel mit reinem Wasser gefüllt worden.

Da das Bunsen'sche Kalorimeter auf der Messung der durch die Schmelzung des Eises bewirkten Volumänderung beruht, so ist eine Vorrichtung anzubringen, welche diese zu bestimmen gestattet. Bunsen benutzt dazu ein im rechten Winkel gebogenes eingetheiltes Kapillarrohr, welches mittelst eines weichen Korkstopfens in das Seitenrohr gesetzt wird, so dass der längere getheilte Schenkel horizontal liegt. Man drückt den Stopfen so tief ein, dass das Quecksilber nahe am Ende der Kapillare steht. Denn da bei Zufuhr von Wärme und entsprechendem Schmelzen des Eises das Volum sich vermindert, so macht das Quecksilber in der Kapillare rückläufige Bewegungen.

Diese ursprüngliche Anordnung hat mancherlei Mängel, und ist von Schuller und Wartha durch folgende ersetzt worden. Eine starkwandige Röhre von etwa 1 mm lichtem Durchmesser wird am Ende gleichförmig zugeschmolzen, etwas aufgeblasen und dann vorsichtig abgeschliffen, bis eine kleine scharfrandige Oeffnung entstanden ist (Fig. 109, b). Die Röhre wird dann zweimal gebogen und in dem Kalorimeter befestigt. Unter die Oeffnung kommt ein gewogenes Porzellanschälchen mit Quecksilber. Die Messung besteht darin, dass das bei einer Reaktion eingesogene Quecksilber nicht gemessen, sondern gewogen wird, wodurch man die kapillaren Reibungswiderstände im Rohr, welche erhebliche Fehler verursachen können, ganz vermeidet. Bei jedem Fortnehmen des Quecksilberschälchens muss sofort ein anderes untergeschoben werden, damit keine Luft eindringt.

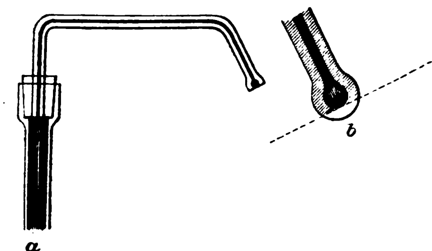


Fig. 109.

Will man die Bequemlichkeit, den Verlauf des Vorganges anschaulich beobachten zu können, nicht einbüssen, so kann man das Quecksilber in der Kapillare durch eine geeignetere Flüssigkeit, z. B. gefärbtes Petroleum ersetzen. Man benutzt dann die Anordnung Fig. 110, welche gestattet, durch Oeffnen des Hahnes jederzeit das Petroleum an das obere Ende des Skalenrohres *r r* treten zu lassen; letzteres muss schräg aufwärts liegen, damit der Flüssigkeitsfaden eine gute Ablesung gewährt. Um schliesslich die Vortheile beider Methoden zu vereinigen, kann man bei *a* eine Abzweigung ansetzen, an welcher durch ein Schliffstück ein Rohr wie Fig. 109 befestigt wird; damit jede der beiden Vorrichtungen selbständig gebraucht werden kann, ist an der Stelle ein Dreiweghahn einzuschalten.

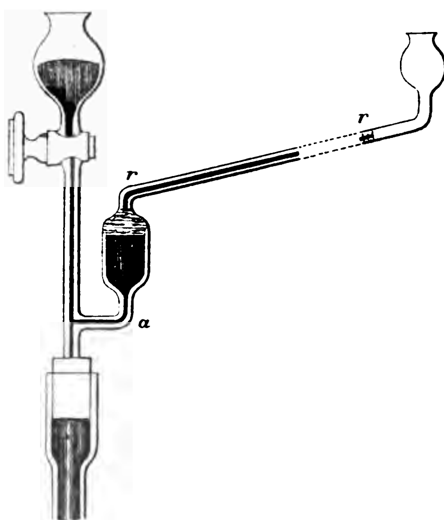


Fig. 110.

Das Kalorimeter ist gleich nach der Herrichtung nicht zu brauchen, vielmehr macht sich zunächst noch in Folge der sich vollziehenden Temperaturausgleichung eine starke Bewegung des Fadens geltend, die nach einem oder zwei Tagen gewöhnlich zwar nicht zum Stillstand kommt, aber regelmässig wird. Am günstigsten liegt der Fall, wenn eine langsame Volumvermehrung, entsprechend einem Abschmelzen des Eises im Kalorimeter, eintritt. Man kann dann durch vorsichtigen Zusatz sehr kleiner Mengen eines Salzes zu dem Eiswasser, welches das Kalorimeter umgiebt, die Aussentemperatur zum Sinken bringen, bis die freiwillige Bewegung des Fadens praktisch gleich Null wird. Auf andere Weise hat man diese letzte Regelung in seiner Gewalt, wenn man den messenden Theil mittelst eines zweimal rechtwinklig gebogenen Zwischenstückes mit zwei drehbaren Schliffen nach oben und unten beweglich macht. Da der Schmelzpunkt des Eises durch Vermehrung des Druckes sinkt, durch Verminderung desselben sich hebt, so hat man die Möglichkeit, die Schmelztemperatur im Kalorimeter mit der seiner Hülle auszugleichen.

Die Berechnung der an das Kalorimeter abgegebenen Wärmemengen ist am einfachsten in dem Falle, dass man das eingesogene Quecksilber wägt: 1 cal. gleich 0.01544 g Quecksilber, oder 1 *K* = 1.544 g. Wendet man ein Skalenrohr an, so bestimmt man die Kalorie empirisch, indem man eine in ein dünnwandiges Kügelchen eingeschmolzene Wassermenge auf eine bekannte Temperatur vorwärmt, und im Kalorimeter sich abkühlen lässt.

Die Ausschläge im Kalorimeter erfolgen sehr langsam, so dass jeder Versuch eine bis zwei Stunden, unter Umständen auch längere Zeit, in Anspruch nimmt. Jedenfalls ist er so lange fortzuführen, bis das Kalorimeter sich wieder als in völlig stationärem Zustande befindlich erweist.

Elftes Kapitel.

Optische Messungen.

Brechungskoëffizienten. Allgemeines. Der Brechungskoëffizient ist das Verhältniss zwischen der Geschwindigkeit des Lichtes im leeren Raume und in dem fraglichen Stoff. Praktisch wird der Brechungskoëffizient stets im Verhältniss zu atmosphärischer Luft bestimmt, und ist mit 1.00029, dem Brechungskoëffizienten der

letzteren gegen den leeren Raum, zu multipliziren, um ihn auf den absoluten Werth zu reduziren. In den uns interessirenden Fällen wird diese Korrektur im Allgemeinen nicht angebracht, da ihr Einfluss auf die zu ermittelnden Beziehungen verschwindend gering ist.

Zur Bestimmung des Brechungskoëffizienten dienen verschiedene Methoden. Hier kommen von ihnen nur die der Ablenkung, und die der totalen Reflexion in Betracht. Für die Methoden der ersten Gruppe dienen die Spektrometer von Meyerstein und Abbe, für die der zweiten die Refraktometer von Abbe und Pulfrich.

Das Spektrometer von Meyerstein besteht aus einem Theilkreise, an welchem zwei Fernrohre unabhängig beweglich sind, und um dessen Achse ein zum Tragen des Prismas bestimmtes verstellbares Tischchen gleichfalls drehbar ist. Die Berichtigung des Spektrometers umfasst folgende Arbeiten.

Man entfernt das Beobachtungsfernrohr von seinem Träger, richtet es gegen das Fenster und verschiebt die Okularlinse so lange gegen das Fadenkreuz, bis dieses scharf sichtbar ist. Dann richtet man das Fernrohr auf einen recht scharf begrenzten, sehr entfernten Gegenstand, und stellt ihn durch Bewegen des ganzen Okularrohres genau ein, so dass Bild und Fadenkreuz sich nicht gegen einander verschieben, wenn man das Auge am Okular hin und her bewegt.

Das Fernrohr wird wieder auf den Träger gesetzt und in eine Richtung mit dem Spaltrohr gebracht, dessen Spalt erleuchtet wird. Man schiebt das Rohr, welches den Spalt trägt, aus oder ein, bis der Spalt vollkommen scharf im Beobachtungsfernrohr gesehen wird, und sich beim Bewegen des Auges nicht gegen das Fadenkreuz verschiebt. Dadurch sind beide Fernrohre auf Unendlich eingestellt.

Das Beobachtungsfernrohr wird nun mit einem Gauss'schen Okular versehen, welches dem Spektrometer beigegeben zu sein pflegt. Ein solches ist seitlich zwischen Okular und Fadenkreuz aufgeschnitten, und trägt in diesem Raume eine um 45° gegen die Fernrohrachse geneigte planparallele Glasplatte. Durch scharfes Einstellen des Spaltbildes giebt man dem Okular die Stellung auf Unendlich. Jetzt wird auf das Tischchen eine planparallele Glasplatte senkrecht gestellt, und unter seitlicher Beleuchtung des Okulars das Spiegelbild des Fadenkreuzes aufgesucht. War die Stellung auf Unendlich gut, so erscheint das Bild des Fadenkreuzes scharf; es wird aber gegen das Fadenkreuz selbst gehoben oder gesenkt erscheinen. Man dreht das Tischchen mit der Platte um 180° und beobachtet die neue Lage des Bildes. Stimmt sie mit der früheren

überein, so steht die planparallele Platte parallel der Drehungsachse; andernfalls ändert man die Stellung bis dies erreicht ist. Dann wird durch die Schraube, auf welcher das Fernrohr aufliegt, das Fadenkreuz mit seinem Spiegelbilde zur Deckung gebracht. Um sich von dem Gelingen der Berichtigung zu überzeugen, wiederholt man die Einstellung und beseitigt etwaige nachgebliebene Fehler. Hierdurch ist das Beobachtungsfernrohr senkrecht zur Drehachse des Instrumentes gestellt. Man spannt nun quer über die Mitte des Spalts ein dünnes Haar, und verstellt den Kollimator in der Vertikalebene, bis es genau an der Mitte des Fadenkreuzes des Beobachtungsrohres erscheint, wenn man dies auf den Spalt richtet.

Nun wird das Prisma auf das Tischchen gestellt. Mittelst der Stellschrauben an diesem ist die brechende Kante parallel zur Drehachse des Instruments zu richten. Dies ist erreicht, wenn das Spiegelbild des Spaltes mit der Quermarke in richtiger Lage am Fadenkreuz erscheint, und zwar für beide Flächen des Prismas. Man stellt zunächst das Fernrohr unter 90 bis 120° gegen das Spaltrohr, setzt das Prisma so auf, dass eine seiner Flächen parallel der Verbindungslinie zweier Stellschrauben am Tischchen ist, und das Bild des Spaltes in das Fernrohr spiegelt, und stellt mittelst dieser Schrauben den Querfaden des Spaltes auf das Fadenkreuz ein. Dann wird das Tischchen gedreht, bis die zweite Prismafläche den Spalt in das Fernrohr spiegelt, und mittelst der dritten Schraube wiederum der Querfaden an das Fadenkreuz gebracht. Auch diese Einstellungen werden wiederholt. Hierdurch ist auch das Prisma berichtigt. Handelt es sich, wie bei der Untersuchung von Flüssigkeiten, um häufig wiederkehrende Benutzung desselben Hohl-Prismas, so sorgt man dafür, dass man dasselbe stets in gleicher Weise auf das Tischchen setzen kann, um die Berichtigung nicht immer wiederholen zu müssen. Dazu dienen auf dem Tischchen befestigte Anschlagleisten, oder auch nur eingeritzte Linien.

Es handelt sich nunmehr um die Messung des brechenden Winkels ω und der Ablenkung δ. Erstere erfährt man, wenn man das Fernrohr unter 100 bis 120° zum Spaltrohr stellt und das Tischchen mit dem Theilkreise dreht, bis man das Spiegelbild des Spaltes erst in der einen, sodann in der anderen Fläche am Fadenkreuz hat. Der gefundene Winkel ergänzt den brechenden Winkel ω zu 180°. Kann das Prisma nicht gedreht werden, so richtet man seine brechende Kante gegen das Spaltrohr, und sucht mit dem Fernrohr die Bilder des Spalts in beiden Flächen auf. Die erforderliche Drehung des Fernrohrs beträgt dann den doppelten brechenden Winkel.

Die Ablenkung δ wird gemessen, indem man durch das Prisma das Bild des Spaltes beobachtet, und dann das Prisma etwas hin und her dreht. Bei einer Drehung wird sich das Bild den Einfallsgeraden nähern; man dreht in diesem Sinne weiter, indem man mit dem Fernrohr folgt, bis das Bild sich umgekehrt zu bewegen anfängt. Es ist nun leicht, unter schwachem Hin- und Herdrehen die Lage der kleinsten Ablenkung aufzusuchen; die Lage des Spaltbilds ist gegen kleine Drehungen des Prismas ziemlich unempfindlich. Die Drehung des Fernrohrs gegen die Nullage (die man durch unmittelbare Einstellung des Fernrohrs auf den Spalt, ohne dazwischen befindliches Prisma, prüft und eventuell berichtigt) ist die Ablenkung δ. Der Brechungskoëffizient n ist dann

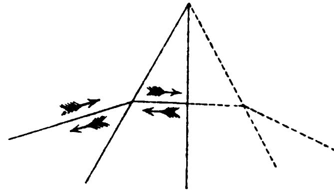
$$n = \frac{\sin \frac{1}{2}(\omega + \delta)}{\sin \frac{1}{2}\omega}.$$

Bei der Untersuchung von Flüssigkeiten benutzt man ein Hohlprisma, dessen Wände aus planparallelen Platten gebildet sind. Gewöhnlich sind die Platten, der leichteren Reinigung wegen, abnehmbar; dann muss der brechende Winkel jedesmal neu bestimmt werden. Ich habe es viel bequemer gefunden, die Platten anzukitten, um diese Neubestimmungen zu ersparen. Für alkoholische und ähnliche Flüssigkeiten dient Fischleim; für wässerige Flüssigkeiten sehr dicker Asphaltlack, den man unter Erwärmen anwendet. Der Brechungskoëffizient der Flüssigkeiten ist von der Temperatur in hohem Masse abhängig. Man befestigt daher in der Oeffnung des Prismas ein kleines Thermometer, erwärmt das Ganze etwas über die Temperatur, bei welcher die Messung stattfinden soll, und macht die Ablesung in dem Augenblick, wo das langsam fallende Thermometer den fraglichen Punkt erreicht hat. Noch besser ist es, die Ablesungen schon etwas früher zu beginnen und bis unterhalb des Punktes fortzusetzen, um den gesuchten Werth interpoliren zu können.

Nach dem Versuch sind die Reste der Flüssigkeit sorgfältig zu entfernen. Hat man reichlichen Vorrath, wie bei Salzlösungen, so spült man zweimal mit der neu zu untersuchenden Flüssigkeit aus, nachdem man vorher mit einer Pipette die Reste der vorigen herausgenommen hat. Muss man mit der Flüssigkeit sparen, so wäscht man zweimal mit Aether aus und bläst das Prisma trocken, bevor man neue Flüssigkeit einträgt.

Das Spektrometer von Abbe ist einfacher als das von Meyerstein, indem es nur ein einziges Fernrohr, welches gleich-

zeitig als Spalt- und als Beobachtungsrohr dient, besitzt. Zu diesem Zweck trägt dieses in der Brennebene seines Objektivs einen Spalt, der von einem rechtwinkligen Prisma bedeckt ist; das von Aussen hereinfallende Licht geht durch das zu beobachtende Prisma, wird von dessen spiegelnder Hinterfläche reflektirt und kehrt in das Fernrohr zurück, wo das Spaltbild mit einem Faden zur Deckung gebracht wird. Die reflektirende Hinterfläche liegt dann senkrecht zu dem dort auftretenden Strahl, dieser kehrt in sich zurück und der Strahlengang ist der, wie er dem Minimum der Ablenkung in einem Prisma von doppeltem brechendem Winkel entsprechen würde (Fig. 111). Man muss daher Prismen von 20^0 bis 30^0 anwenden, und hat den Vortheil, das Minimum nicht erst aufsuchen zu müssen, da der beabsichtigte Strahlengang nothwendig vorhanden ist, wenn man das Spaltbild am Fadenkreuz hat.


Fig. 111.

Die Berichtigung des Prismas ist sehr einfach. Nachdem das Fernrohr wie gewöhnlich senkrecht zur Drehungsachse gestellt ist, wird das Prisma an einen auf dem Tischchen befestigten, senkrecht stehenden und in seiner Ebene drehbaren Ring geklebt, wodurch die eine Fläche schon nahezu richtig liegt, und durch eine Stellschraube leicht völlig berichtigt werden kann. Die zweite Fläche wird dann durch blosses Drehen des Ringes in seiner Ebene berichtigt.

Sind die Prismen zu schwer für diese Befestigungsart, was insbesondere für Flüssigkeitsprismen gilt, so werden sie auf ein Tischchen mit drei Stellschrauben gesetzt.

Die Hinterfläche des Prismas wird zweckmässig durch Auflegen eines Stanniolblättchens, auf dem einige Tropfen Quecksilber verrieben sind, besser spiegelnd gemacht.

Das von Zeiss in Jena ausgeführte Abbe'sche Spektrometer[1]) gewährt eine Genauigkeit von einigen Sekunden; noch genauer kann die Dispersion bestimmt werden.

Die Berechnung des Brechungskoëffizienten erfolgt nach der Formel

$$n = \frac{\sin(\omega + \delta)}{\sin \omega}$$

die sich unmittelbar aus der Betrachtung der Fig. 111 in Rücksicht auf die für das Minimum der Ablenkung geltende Formel ergiebt.

1) Preis 800 Mark.

Das Refraktometer von Pulfrich. Das zur Messung von Brechungskoëffizienten an Flüssigkeiten für physiko-chemische Zwecke am besten geeignete Instrument ist das von Pulfrich konstruirte Refraktometer für Chemiker[1]). Es besteht aus einem rechtwinkligen Prisma von möglichst stark brechendem Glase, und einem an einem Theilkreise beweglichen Fernrohr. Das Licht tritt nahezu parallel mit der oberen horizontalen Prismenfläche ein; auf letztere ist ein kleiner Cylinder gekittet, welcher die zu untersuchende Flüssigkeit aufnimmt. Sieht man mit dem Fernrohr durch die andere Prismenfläche, so werden nur solche Strahlen aus der Flüssigkeit in das Prisma treten können, deren Austrittswinkel kleiner als der Winkel der totalen Reflexion ist, und man findet diesen, indem man das Fernrohr auf die Grenze zwischen hell und dunkel einstellt.

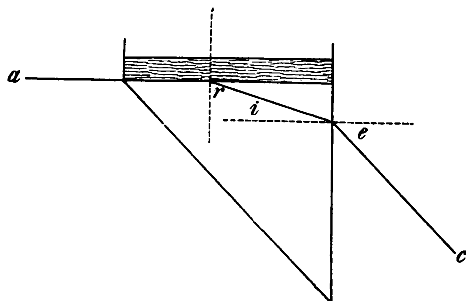


Fig. 112.

Die Berechnung des Brechungskoëffizienten der Flüssigkeit ergiebt sich folgendermassen.

Sei *ac* der letzte Strahl, welcher noch aus der auf der Oberseite des Prismas befindlichen Flüssigkeit in dieses übertreten kann, so muss der Sinus des entsprechenden Winkels r gleich dem relativen Brechungskoëffizienten $\frac{N}{n}$ sein, wo n der Brechungskoëffizient der Flüssigkeit, N der des Prismas ist. Wir haben also zunächst $sin\, r = \frac{n}{N}$. Andererseits gilt für den Austritt des Strahles aus dem Prisma in die Luft $\frac{sin\, e}{sin\, i} = N$. Nun ist $sin\, r = cos\, i$, da das Prisma ein rechtwinkliges ist. Es ist demnach $n = N cos\, i = N \sqrt{1 - sin^2 i}$, und wenn man i durch den direkt gemessenen Winkel e mittelst der Gleichung $sin\, i = \frac{sin\, e}{N}$ ersetzt, $n = \sqrt{N^2 - sin^2 e}$, wonach der Brechungskoëffizient n berechnet wird. Zur Erleichterung des Gebrauches ist dem Apparat eine für das benutzte Glas und Natriumlicht berechnete Tabelle der Funktion $\sqrt{N^2 - sin^2 e}$ für alle vorkommenden Werthe von e beigegeben.

1) Zu beziehen von M. Wolz in Bonn, Preis etwa 200 Mark.

Wenn der Cylinder, was häufig geschieht, sich vom Prisma abgelöst hat und wieder angekittet werden muss, so hat man Sorge zu tragen, dass an der Eintrittsstelle des streifenden Lichtes die Kante, in welcher die obere kreisförmige Planfläche an die matte Kugelhaube grenzt, völlig frei vom Kitt bleibt, da von der Sauberkeit dieser Kante die Schärfe der Grenzlinie, auf die man einstellt, abhängig ist. Während der Beobachtung ist der Cylinder mit einem Stopfen verschlossen, welcher ein Thermometer trägt. Die Berücksichtigung der Temperatur erfolgt, wie S. 168 angegeben. Die Genauigkeit beträgt etwa fünf Einheiten der fünften Dezimale, liesse sich aber durch Herstellung einer feineren Kreisablesung leicht steigern, da die Einstellung schärfer ist, als der vorhandenen kleinsten Ablesung von 1' entspricht.

Das Pulfrich'sche Refraktometer kann auch zur Bestimmung von Brechungskoëffizienten fester Körper benutzt werden, wenn diese isotrop sind; ebenso zur Messung des ordentlichen Koëffizienten einachsiger Körper, und zwar erfordert die Bestimmung keine grösseren Stücke, sondern wird an gepülvertem Material ausgeführt (Le Blanc, Ztschr. f. ph. Ch. **10**, 433). Das Verfahren besteht darin, dass man in dem Cylinder des Refraktometers aus zwei Flüssigkeiten von sehr verschiedenen Brechungskoëffizienten (Bromnaphthalin und Aceton) ein Gemenge erzeugt, dessen Brechungskoëffizient dem des festen Körpers nahezu gleich ist, und dann das Pulver des letzteren in die Flüssigkeit bringt. Die Grenze erscheint im Fernrohr im Allgemeinen verwaschen; ist aber der Brechungskoëffizient der Flüssigkeit grösser, als der des festen Körpers, so zeigt sich an der Grenze zwischen Hell und Dunkel noch ein sehr heller Streifen, während bei kleinerem Brechungskoëffizienten der Flüssigkeit die Grenze nur verwaschen erscheint. Man fügt nach Bedarf eine oder die andere Flüssigkeit hinzu, bis die Grenze vollkommen scharf ist. Der aus dem entsprechenden Winkel berechnete Brechungskoëffizient ist dann gleichzeitig der der Flüssigkeit und des festen Körpers. Die Bestimmung lässt sich auf einige Einheiten der fünften Dezimale genau machen.

Aehnlich sind die Erscheinungen bei einachsigen Krystallen, doch sind die Unterschiede zwischen Hell und Dunkel weniger deutlich.

Soll das Pulfrich'sche Refraktometer bei höheren Temperaturen benutzt werden, so umgiebt man den Cylinder und das Prisma mit einer Heizvorrichtung. Die genauere Beschreibung einer solchen ist bei Brühl (Ber. **24**, 286) zu finden.

Das Refraktometer von Abbe. Der Apparat beruht gleichfalls auf totaler Reflexion, die an einer dünnen, zwischen zwei Prismen von grösserem Brechungskoëffizienten gebrachten Flüssigkeitsschicht erfolgt. Man neigt das Instrument beim Gebrauch so, dass die nach Abnahme des einen Prismas freiliegende Fläche horizontal liegt, bringt einen Tropfen der Flüssigkeit darauf, setzt das zweite Prisma auf, und richtet das Fernrohr mit den Prismen nun so weit auf, dass das von dem Beleuchtungsspiegel reflektirte Licht annähernd in seine optische Achse fällt. Die Einstellung erfolgt auf die Grenze zwischen Hell und Dunkel; die Dispersion kann durch den im grösseren Instrument vorhandenen Kompensator beseitigt und angenähert gemessen werden. Der Brechungskoëffizient wird unmittelbar an der Theilung abgelesen.

Das Instrument[1]) hat den Vorzug, sehr wenig Flüssigkeit zu erfordern. Die Theilung ergiebt die dritte Dezimale unmittelbar, die vierte lässt sich auf zwei Einheiten schätzen, die Genauigkeit steht also der des Pulfrich'schen Refraktometers nach. Auch hat es den Nachtheil, dass man über die Temperatur der Flüssigkeit im Zweifel bleibt. Um diesen Uebelstand zu heben, ist neuerdings eine Heizeinrichtung[2]) konstruirt worden, welche bestimmte Temperaturen mittelst eines Mantels, durch welchen Wasser strömt, herstellen lässt.

Differenz - Refraktometer. Bei der Untersuchung von Lösungen kommt es vielmehr darauf an, die relativ kleinen Unterschiede zwischen dem Brechungskoëffizienten des Lösungsmittels und dem der Lösungen genau zu messen, als den absoluten Werth des ganzen Brechungskoëffizienten zu erfahren. Ich habe schon 1886 (Lehrb. d. Allg. Ch. II, 767) darauf hingewiesen, dass man diesen Zweck am besten durch Gegeneinanderschaltung von zwei gleichen Hohlprismen erreicht, von denen eines das reine Lösungsmittel, das andere die reine Lösung enthält; die Ablenkungen kompensiren sich dann gegenseitig zum grossen Theil und es kommt nur der Unterschied der Brechungskoëffizienten zur Wirkung. Auch hat die Temperatur hier nur einen Einfluss zweiter Ordnung, da etwaige Aenderungen beide Theile gleichzeitig treffen. In neuerer Zeit ist der Gedanke sehr glücklich ausgeführt worden, indem in der Werkstatt von Zeiss in Jena ein Differenz-Refraktometer[3]) kon-

1) Preis 260 M. bei Zeiss, Jena.
2) Preis des Refraktometers mit Heizeinrichtung 300 M.
3) Preis 240 M.

struirt worden ist, welches aus zwei solchen Prismenpaaren besteht; die Beobachtung geschieht durch Autokollimation an einer Okularskala und ist auf einige Einheiten der fünften Dezimale genau.

Ein Nachtheil der gegenwärtigen Form des Instrumentes ist, dass die zu untersuchende Flüssigkeit mit Messing in Berührung kommt, wodurch die Anwendung vieler Lösungen ausgeschlossen ist. Durch die Herstellung der entsprechenden Theile aus Glas (eventuell Hartgummi) würden diesem Uebelstande abgeholfen werden können. Im Uebrigen gestattet es ausnehmend bequemes Beobachten.

Licht von bestimmter Wellenlänge. Am meisten wird als monochromatisches Licht die Natriumflamme angewendet. Wo es sich um mässige Stärken handelt, wird es mittelst eines Bunsenbrenners hergestellt, in welchem Chlornatrium verdampft. Das Kochsalz muss vor der Anwendung auf Rothgluth erhitzt werden, weil es sonst in Folge der eingeschlossenen Mutterlauge zerspringt. Es wird in ein Körbchen von Platindraht gebracht, welches im vorderen Rande der Flamme, und zwar in deren unterem Theile angebracht ist. Gewöhnlich ist der Brenner mit einem Schlot aus Eisenblech umgeben, welcher an der hellsten Stelle der Flamme eine Oeffnung besitzt. Eine Einrichtung, die meist nicht vorhanden, aber sehr zweckmässig ist, besteht in der Anbringung eines Zündflämmchens, welches ermöglicht, dass man zwischen den Beobachtungen die Hauptflamme ausdrehen, und unmittelbar vor der Beobachtung durch einfache Drehung des Hahnes wieder in Thätigkeit setzen kann. Man erspart dadurch nicht nur Gas, sondern beugt auch erfolgreich der sehr unbequemen Luftverschlechterung durch das verdampfende Chlornatrium vor. Bei sehr andauerndem Gebrauch der Flamme wird man sie allerdings am zweckmässigsten in einem Abzug unterbringen.

Handelt es sich um erheblichere Lichtstärken, so kann man zunächst an Stelle des Chlornatrium nach dem Vorschlage Fleischls das leichter flüchtige Bromnatrium anwenden, welches allerdings wegen der Bromdämpfe nur im Abzug verwendet werden kann. Eine andere leicht flüchtige Natriumverbindung ist das Hydroxyd. Für noch grössere Lichtstärken wendet du Bois[1]) das Knallgasgebläse an, welches auf Stifte gerichtet wird, die aus Natriumbicarbonat, Natriumbromid und Traganth in 0.40 cm Durchmesser gebildet

---

1) Ztschr. f. Instr. 12, 165, 1891.

werden. Sie verdampfen ziemlich schnell, 1 bis 2 cm pro Minute; es muss daher eine Triebvorrichtung vorhanden sein, um sie regelmässig vorzuschieben.

Rothes und grünes Licht von einer Wellenlänge erhält man auf gleiche Weise mit Lithium-, resp. Thalliumsalzen. Letztere sind giftig, und sollen nur unter dem Abzuge gebraucht werden.

Endlich gewährt das Spektrum des verdünnten Wasserstoffs unter dem Einfluss elektrischer Entladungen eine gute rothe und grüne Linie; die dritte violette Linie ist oft sehr lichtschwach. Es ist zweckmässig, Röhren zu wählen, welche der Länge nach (nicht wie gewöhnlich der Quere nach) benutzt werden können, da sie ein sehr viel helleres Licht geben.

Die Wellenlängen dieser Lichtarten sind in Milliontel-Millimetern

Li	670.6
H (roth)	656.2
Na	589.5 und 588.9
Tl	534.5
H (grün)	486.0
H (violett)	434.0.

Die Refraktionskonstanten. Um aus den Brechungskoëffizienten einen mit der chemischen Natur des Objekts in Beziehung stehenden Ausdruck zu bilden, benutzt man zwei Formeln

$$R^1 = (n - 1)\,\varphi \qquad R^2 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\,\varphi$$

In beiden Formeln bedeutet φ das Molekularvolum, oder den Quotienten $\frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Dichte}}$; der erste Ausdruck rührt von Gladstone und Dale, resp. Landolt her, der zweite von Lorenz und Lorentz. Beide Grössen sind von der Temperatur einigermassen, aber nicht ganz unabhängig. Die Werthe R^1 und R^2 nennt man auch die Molekularrefraktion.

Für Gemische gilt nahezu

$$(n_1 - 1)\,v_1 + (n_2 - 1)\,v_2 + \ldots = (N - 1)\,V$$

und

$$\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2}\,v_1 + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2}\,v_2 + \ldots = \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2}\,V,$$

wo $v_1, v_2, \ldots$ und $n_1, n_2 \ldots$ die Volume und Brechungskoëffizienten der Gemengantheile, V und N die entsprechenden Werthe des Gemenges sind.

Auch für chemische Verbindungen gilt vielfach eine gleiche Formel

$$m_1 r_1 + m_2 r_2 + m_3 r_3 + \ldots = R$$

wo r_1, r_2, ... die nach Analogie der Molekularrefraktionen gebildeten Atomrefraktionen sind; doch sind die Molekularrefraktionen noch einigermassen von der Konstitution abhängig, deren Einfluss durch additive Glieder berücksichtigt wird. Für Natriumlicht gelten folgende, nach der R^2-Formel von Conrady berechneten Werthe:

Kohlenstoff, alleinstehend	2.592
Kohlenstoff, verbunden	2.501
Wasserstoff	1.051
Hydroxylsauerstoff	1.521
Äthersauerstoff	1.683
Carbonylsauerstoff	2.287
Doppelbindung zweier Kohlenstoffatome	1.707
Chlor	5.998
Brom	8.927
Jod	14.12

Auch für gelöste Stoffe lässt sich annähernd eine Molekularrefraktion nach der Mischungsformel berechnen. Am bequemsten drückt man die Zusammensetzung der untersuchten Lösung durch eine Molekularformel von der Gestalt $A + nL$ (z. B. $Na\,Cl + 8{\cdot}3\, H^2\,O$) aus, wo A den gelösten Körper, L das Lösungsmittel darstellt. Man ermittelt die Dichte, und findet durch Division derselben in das Molekulargewicht der Lösung deren Molekularvolum φ, mit dessen Hülfe man R für die Lösung berechnet. Zieht man hiervon die m-fache Molekularrefraktion des Lösungsmittels ab, (welche durch besondere Messungen zu bestimmen ist), so ergiebt sich als Rest die Molekularrefraktion des gelösten Körpers.

Die Methode führt für Nichtelektrolyte zu leidlich genauen Zahlen; Elektrolyte zeigen grosse und regelmässige Abweichungen.

Spektralbeobachtungen. Annähernde Bestimmungen von Wellenlängen im Spektrum führt man mit Hilfe des Spektralapparates von Bunsen und Kirchhoff aus, welcher aus einem Kollimator, in dessen Hauptbrennpunkt ein Spalt angebracht ist, einem auf Unendlich eingestellten Beobachtungsfernrohr und einem Prisma besteht. Diese drei Stücke sind so angeordnet, dass der mittlere Theil des Spektrums, gelb bis grün, sich im Minimum der Ablenkung befindet. Meist ist noch ein drittes, kleines Fernrohr vorhanden, in dessen Brennpunkt eine Theilung angebracht ist, und welches man so stellt, dass ein Spiegelbild der Theilung von der dem Beobachtungsrohr zunächst gelegenen Fläche des Prismas in das Gesichts-

feld geworfen wird; man sorgt dafür, dass eine leicht aufzufindende Linie, z. B. die Natriumlinie, mit einem bestimmten Theilstrich der Skala zusammenfällt und liest die zu messenden Linien in Bezug auf jene Skala ab.

Um diese Ablesungen auf Wellenlängen zu reduziren, bestimmt man die Lagen der S. 174 verzeichneten Linien an der Skala, trägt auf Koordinatenpapier als Abscissen die Skalentheile, als Ordinaten die Wellenlängen (minus 400, um Papier zu sparen) und verbindet die erhaltenen Punkte durch eine stetige Kurve, welche für alle zwischenliegenden Skalentheile die Wellenlängen abzulesen gestattet.

Soll eine möglichst grosse Genauigkeit erreicht werden, so erzeugt man mittelst eines Reflexionsprismas, das vor dem Spalt angebracht ist, ein Sonnenspektrum neben dem zu untersuchenden und bestimmt die Beziehung der fraglichen Linie auf die nächst benachbarten Sonnenlinien mittelst eines Okularmikrometers, worauf man mit Hilfe der Tafeln des Sonnenspektrums die Wellenlänge interpoliren kann.

Für unsere Zwecke kommen derartige Messungen noch kaum in Betracht, da die Lehre von den Spektralerscheinungen eben erst beginnt, aus der beschreibenden Stufe in die rationelle überzutreten.

Scharfe, helle Linien kommen fast nur bei glühenden Gasen und Dämpfen vor, scharfe Absorptionslinien gleichfalls fast ausschliesslich bei gasförmigen Körpern. Flüssige und gelöste Stoffe geben fast ausnahmelos breite Absorptionsbänder, deren Ausdehnung von der optischen Dicke (Konzentration mal Schichtdicke) abhängt, und welche daher nur annähernd in ihrer Lage bestimmt werden können. Man muss daher in solchen Fällen jedesmal Angaben über Konzentration und Schichtdicke hinzufügen, um das Beobachtete genügend zu charakterisiren.

In vielen Fällen sind photographische Aufnahmen von Absorptionsspektren von Werth, da sie einen allgemeinen Vergleich des Charakters mehrerer Spektren ermöglichen und bequeme Anhaltspunkte über ihre Gleichheit oder Verschiedenheit ermöglichen. Aus einer derartigen Arbeit theile ich folgendes über die Technik solcher Aufnahmen mit. (Ztschr. f. ph. Ch. **9**, 579.)

Die Herstellung möglichst vergleichbarer photographischer Aufnahmen wurde folgendermassen ausgeführt. An das Objektivbrett einer soliden photographischen Kamera wurde ein horizontales Brettchen geschraubt, welches das Prisma sowie das aus einem Spektrometer entnommene Spaltrohr nebst Sammellinse trug; das

Spektrum wurde mittelst der Hinterlinse eines Aplanats von Suter, deren Brennweite 40 cm betrug, auf die Mattscheibe der Kamera geworfen, wo es mittelst der Sonnenlinien scharf eingestellt werden konnte. Das Prisma war ein mit Monobromnaphtalin[1]) gefülltes Hohlprisma von 60^0 brechendem Winkel und gab ein Spektrum von bedeutender Ausdehnung im Ultraviolett.

Um die einzelnen Spektra in vollkommen entsprechender Lage untereinander zu erhalten, war an dem hinteren Rahmen der Kamera ein senkrecht stehendes Brett angebracht, welches durch angeschraubte Leisten eine senkrechte Führung der Kassette ermöglichte. In diesem Brett befand sich ein horizontaler Spalt von 1 cm Breite und 8 cm Länge, welcher das Spektrum begrenzte. Die Kassette (von der gebräuchlichen Form für 9×12 Platten) war an der Seite mit einer aufgeschraubten Messingleiste versehen, in welcher sich zehn Löcher in je 1 cm Entfernung befanden; mittelst einer kegelförmig zugespitzten Schraube, welche durch eine der senkrechten Führungsleisten geführt war und in je eines der Löcher eintrat, konnten die erforderlichen, um je einen Centimeter von einander entfernten Stellungen der Kassette hinreichend genau eingestellt werden. Um der Brauchbarkeit dieser Vorrichtung sicher zu sein, habe ich bei vielen Aufnahmen einen Faden über den Spalt gezogen, der mittelst einer Natriumflamme auf die Stelle der *D*-Linie gebracht wurde. Diese künstliche *D*-Linie zeichnet sich auf den Bildern als feiner dunkler Strich ab und gestattet einen sehr scharfen Vergleich der Spektra; die Richtigkeit ihrer Lage wurde häufig kontrollirt.

Als Lichtquelle habe ich, nachdem ich die Anwendung von Zirkonglühlicht und Kalklicht wegen der grossen Intensitätsänderungen dieser Lichtquellen verwerfen musste, ausschliesslich das sehr konstante Auer'sche Gasglühlicht verwendet. Da die Belichtungsdauer bei genügend schmalem Spalt drei bis fünf Minuten betragen musste, und zehn Spektra mit gleicher Belichtungsdauer untereinander auf dieselbe Platte photographirt wurden, so war das genaue Einhalten der Zeiten eine ziemlich angreifende Arbeit, bis ich mir dieselbe auf folgende Weise erleichterte.

Von einer gewöhnlichen Pendeluhr wurde der Stundenzeiger entfernt; der Minutenzeiger wurde mit einem Platindraht versehen, ein zweiter wurde am Zifferblatt befestigt. Von einer elektrischen Batterie nebst Glocke wurde der Strom einerseits zu einem federn-

---

[1]) B. Walter, Wied. Ann. **42**, 511. 1891.

den Kontakt, der sich an die Achse des Minutenzeigers lehnte, andererseits zum festen Platinkontakt geleitet: wenn der Platindraht des Minutenzeigers diesen berührte, ertönte die Glocke. Indem jedesmal der Zeiger um die beabsichtigte Zahl der Minuten vom festen Kontakt zurückgedreht wurde, gab die Glocke nach Ablauf dieser Zeit ihr Zeichen und ersparte mir, inzwischen auf die Zeit Acht zu haben. Die genaue Zeitbestimmung wurde mittelst eines Chronoskops mit grossem Sekundenzeiger ausgeführt, indem die Signaluhr ihr Zeichen 15. bis 20 Sekunden vor dem eigentlichen Termin gab. Hierdurch wurde es mir möglich, in der Zwischenzeit mich anderweit zu beschäftigen, ohne dass ich Gefahr lief, durch Versehen in der Belichtungsdauer die Vergleichbarkeit der Spektra zu gefährden.

Die Aufnahmen wurden meist mit den stark gelbempfindlichen Eosinsilberplatten von Perutz in München gemacht, die sich sehr gut bewährten; zum Theil dienten auch für Spektra im Blau und Violett gewöhnliche Bromsilberplatten von Monckhoven. Entwickelt wurde mit einem gemischten Eikonogen-Hydrochinonentwickler. Die Belichtungsdauer betrug meist drei Minuten bei den farbenempfindlichen Platten, fünf Minuten bei denen von Monckhoven.

Erzeugung der Spektra. In der Bunsenflamme geben nur verhältnissmässig wenige Stoffe, insbesondere die Verbindungen der Alkalimetalle nebst Thallium, sowie die von Baryum, Strontium und Calcium Spektra; die drei letzten gehören wahrscheinlich den Oxyden der Metalle an. Für andere Elemente bedarf man höherer Temperaturen, die man mittelst des elektrischen Funkens und des Lichtbogens erhält. Zur Erzeugung der ersteren dient ein kräftiger Induktionsapparat, dessen Funken man zwischen Elektroden von dem fraglichen Metall überspringen lässt, wenn dieses zugänglich ist. Verfügt man nur über Lösungen, so benutzt man nach Bunsens Angabe[1]) Kohleelektroden, die man aus käuflicher Zeichenkohle herstellt, indem man aus den durch längeres Weissglühen leitend gemachten Stäbchen kleine Kegel mittelst eines Bleistiftspitzers formt, diese durch Auskochen in Flusssäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure von Verunreinigungen befreit und mit den fraglichen Lösungen tränkt. Diese Kegel werden mittelst einer in der Basis befindlichen Bohrung auf die als Elektroden dienenden zugeschärften Platindrähte gesetzt. Um den Spalt gegen die ver-

---

1) Pogg. Ann. 155, 250. 1875.

spritzten Theilchen zu schützen, wird er mit einem dünnen Glimmerblättchen bedeckt.

Statt der Kohlespitzen kann man Elektroden von Platin benutzen, von denen eine mit der Flüssigkeit umgeben ist. Dies wird erreicht, wenn man über den Platindraht eine etwas weitere und längere Kapillare schiebt und dieser die Flüssigkeit zuführt; jeder Funke zerstäubt dann etwas von der Lösung und erzeugt das Spektrum. Die untere Elektrode kann dann in der Gestalt Fig. 113 hergestellt werden; *p* ist ein starker, in ein fingerhutgrosses Glasgefäss eingeschmolzener Platindraht, *c* eine etwas kegelförmige Kapillare (durch Ausziehen aus einem weiteren Rohre herstellbar), welche leicht über den Platindraht geschoben werden und gegebenenfalls ausgewechselt werden kann.

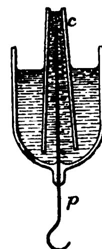


Fig. 113.

Hartley empfiehlt Elektroden aus Graphit, die in ähnlicher Weise angeordnet werden, nur dass man das kapillare Ansteigen durch einige in der Oberfläche angebrachte Rinnen bewirkt. Die Elektroden sind meisselförmig zugeschärft und werden so gestellt, dass die Schneiden in die optische Achse des Spektroskops fallen; dann bleibt der Funke immer im Gesichtsfelde.

Für Bogenlicht benutzt man Kohlen, welche in der Achse ausgebohrt sind, und mit einem eingestampften „Docht", welcher die zu untersuchende Substanz enthält, gefüllt sind. Man erhält so äusserst lichtstarke Spektra. Die Dochtkohle dient als positive Elektrode, als negative kann eine gewöhnliche Kohle benutzt werden. Das Spektrum enthält zahlreiche „Kohlebanden", auf die Rücksicht zu nehmen ist.

Auch kann man hohen Temperaturen entsprechende Spektra mittelst der Knallgasflamme erhalten, in welcher man die fraglichen Stoffe verflüchtigt.

Kolorimetrie. Wenn zwei Lösungen desselben färbenden Stoffes diesen in verschiedener Konzentration enthalten, so zeigen zwei Schichten, deren Dicken sich umgekehrt wie die Konzentrationen verhalten, gleiche Färbung. Man kann darauf eine Methode optischer Analyse gründen, indem man im Vergleich mit einer Lösung von unbekannter Konzentration und Schichtdicke die Dicke der Schicht bekannter Konzentration so lange verändert, bis die Färbung beider gleich geworden ist. Sind c_0 und c die Konzentrationen, d_0 und d die Schichtdicken, so gilt

$$c_0 d_0 = c d \text{ und daher } c = c_0 \frac{d_0}{d}.$$

Der Apparat, mittelst dessen solche Vergleiche ausgeführt werden, besteht wesentlich aus zwei Cylindern mit völlig ebenem Boden und seitlichem Tubus mit Hahn; an der Cylinderwand ist eine Theilung, Millimeter oder Doppelmillimeter angebracht, deren Nullpunkt vom Boden beginnt. Der eine Cylinder wird mit der Normalflüssigkeit bis zum Theilstrich 100 gefüllt, worauf in dem anderen die Höhe der Untersuchungsflüssigkeit so lange geändert wird, bis beiderseits in der Längsdurchsicht Farbengleichheit eingetreten ist.

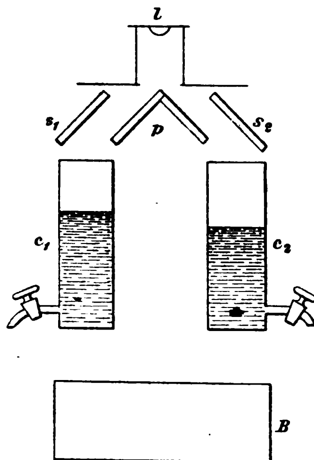


Fig. 114.

Da das Auge für Intensitätsunterschiede des Lichtes wenig empfindlich ist, hat man dafür zu sorgen, dass die zu vergleichenden Farbfelder ohne Rand an einander grenzen. Bei den gebräuchlichen Kolorimetern ist diese Bedingung nur unvollkommen erfüllt. Sie enthalten über den beiden Masscylindern zwei unter 45^0 geneigte Spiegel S_1 und S_2 und ein aus zwei Spiegeln zusammengesetztes rechtwinkeliges Prisma p; vor die Lupe l wird das Auge gehalten, während der schräge Beleuchtungsspiegel B Licht nach oben wirft. Das Gesichtsfeld ist durch den Rand des einen der beiden Spiegel, aus welchen das Prisma p zusammengesetzt ist, unterbrochen, und ein scharfer Vergleich ist nicht gut ausführbar.

Man kommt sehr viel weiter, wenn man das Spiegelprisma p durch ein solches aus Milchglas ersetzt, welches an der oberen Kante besonders sorgfältig geschliffen ist, und welches nicht in polirtem, sondern fein mattirtem Zustande benutzt wird. Die Felder grenzen dann völlig scharf an einander und das Verschwinden der Grenze ist ein sehr gutes Kennzeichen der Ausgleichung.

Noch mehr verbessert sich die Einstellung, wenn man die Intensitätsverschiedenheiten durch Farbunterschiede unterstützt. Man erreicht dies einfach durch die Einschaltung farbiger Schirme zwischen das Auge und das Prisma p. Hat man z. B. zwei blaue Flüssigkeiten zu vergleichen, so schaltet man einen gelben Schirm von solcher Farbe ein, dass ein möglichst neutrales Grün entsteht. Ist auf der veränderlichen Seite die Schicht zu dünn, so erscheint diese nicht nur heller, sondern mehr gelbgrün, ist sie zu dick, dunkler und mehr blaugrün. Aehnliches erreicht man mit einem rothen

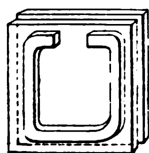
Schirm, der ein neutrales Violett erzeugt. Man kann für jede farbige Lösung, die zu untersuchen ist, einen oder einige besonders geeignete Schirme aufsuchen; da meist grössere Reihen mit Lösungen von der gleichen Farbe auszuführen sind, lohnt sich einige Sorgfalt in dieser Richtung durch eine erhebliche Erleichterung der Messungen.

Die farbigen Schirme stellt man sich aus Gelatineblättchen her, die entsprechend gefärbt sind. Man lässt farblose Gelatine einige Stunden in kaltem Wasser quellen, giesst das nicht aufgenommene Wasser ab, schmilzt im Wasserbade und setzt passende, wasserlösliche Farbstoffe zu. Dann werden Spiegelplatten mit einer Lösung von Wachs in Aether abgerieben, horizontal gestellt, und mit der gefärbten Gelatine, der man vortheilhaft ein wenig Glycerin zusetzt, 1—2 mm hoch bedeckt. Nach dem Trocknen, welches mehrere Tage dauern kann, lassen sich die Platten von den Unterlagen abziehen; sie werden auf kleine runde Rahmen von Pappe oder Zink gespannt, welche man auf das Okular des Kalorimeters legt. Auch kann man einen nicht mit Wachs abgeriebenen 10 cm langen, 2—3 cm breiten Glasstreifen etwas geneigt aufstellen, so dass die Gelatine an einem Ende dicker ist, als am anderen; man erhält auf diese Weise einen Keil von zunehmender Färbung, den man benutzen kann, um eine für einen gegebenen Fall bestens geeignete Farbstärke des Schirms aufzusuchen. Ein solches Glas muss mit der Längsrichtung parallel zur Kante des Prismas benutzt werden, damit die kleinen Unterschiede der Farbstärke auf beide Hälften des Gesichtsfeldes in gleicher Weise wirken.

An Stelle der Gelatine kann man auch Kollodium benutzen, welches mit alkohollöslichen Farben zu färben ist. Man hat den Vortheil des schnelleren Trocknens, muss aber die Schichten wegen ihrer Dünne auf dem Glase lassen.

Hat man oft mit der farbigen Lösung zu wechseln, so kann man auch eine Zelle aus zwei um 1—2 mm entfernten Glasplatten benutzen, welche mit Flüssigkeiten von der gewünschten Farbe gefüllt wird. Um eine solche Zelle herzustellen, biegt man einen Glasstab in die gewünschte Form, kittet ihn flach auf eine Platte, die als Handhabe dient (ein ebenes Brettchen) und schleift zunächst die eine Seite mit Schmirgel auf einer Platte von Gusseisen, im Nothfalle auch auf einer Cementplatte oder einem ebenen Ziegelstein an. Hat man eine zusammenhängende Schlifffläche erzielt, so wird der Glasstab abgelöst, mit der geschliffenen Seite an den Träger

gekittet und an der anderen Seite geschliffen, bis auch hier eine zusammenhängende Fläche entstanden ist. Nun wird der fertige Rahmen zwischen zwei ebene Glasplatten, am besten dünnes Spiegelglas [1]) gelegt, das ganze durch eine federnde Zange zusammengehalten, und vorsichtig erwärmt, bis Siegellack darauf augenblicklich schmilzt. Man fährt nun mit einem dünnen Stück Siegellack die Fugen von aussen entlang, wobei der schmelzende Lack sich sofort kapillar in die Fugen zieht, ohne dass ein Ueberschuss in das Innere tritt, und lässt, nachdem alle Fugen sich fehlerfrei gefüllt haben, erkalten. Fig. 115 zeigt eine derartige Zelle. Sie wird mit einer feinen Pipette gefüllt, und kann ohne besondere Vorsicht gehandhabt werden, da die Flüssigkeit wegen des kapillaren Gegendruckes nicht aus der engen Oeffnung ausfliesst. Auch kann man letztere, wenn man will, mit Klebwachs schliessen.


Fig. 115.

Noch leichter kann man sich ein keilförmiges Gefäss herstellen, wenn man zwei Mikroskop-Objektträger so auf einander legt, dass sie an der einen Schmalseite sich berühren, während sie an der anderen durch ein zwischengelegtes Stückchen Draht, Pappe oder dergl. um etwa ein Millimeter entfernt gehalten werden, und das Ganze mit einer federnden Zange zusammenhält. Man erwärmt wiederum bis zum Schmelzen des Siegellacks und füllt die Seiten des Keils mit solchem aus, doch muss man sich hüten, zu stark zu erwärmen, da sonst der Siegellack unregelmässig in das Innere fliesst. Auch hier wird die flüssige Füllung kapillar festgehalten.

Bei der Benutzung des Kolorimeters ist es nicht zweckmässig, die Einstellung in der üblichen Weise durch Zugiessen und Ablaufenlassen aus dem Hahn zu bewerkstelligen. Am besten verbindet man den Stutzen des einen Rohres mit einem Gummischlauch und einem hoch und niedrig zu stellenden Trichter, schiebt einen Quetschhahn auf den Schlauch und stellt abwechselnd unter Zufluss und Abfluss ein, indem man, den Quetschhahn in der Hand, das Gesichtsfeld beobachtet, und im Augenblicke, wo die Trennungslinie verschwindet, den Hahn schliesst.

Das Zimmer ist bei der Beobachtung mindestens halbdunkel zu halten; auch die Beleuchtungslampe ist zuzudecken. Je weniger das Auge anderweit in Anspruch genommen wird, um so sicherer sind die Einstellungen.

---

1) Mikroskop-Objektträger, die man in der Mitte zerschneidet, sind meist gut geeignet.

Die Spektrophotometrie. Das vorstehend beschriebene Verfahren versagt in dem Falle, dass Flüssigkeiten von verschiedener Färbung in Bezug auf ihre Absorption in bestimmten Spektralgebieten verglichen werden sollen. Bei physikochemischen Arbeiten werden solche Aufgaben verhältnissmässig selten auftreten, insbesondere dann, wenn die Konzentration eines farbigen Stoffes A in einer Lösung, die einen zweiten farbigen Stoff B gleichzeitig enthält, bestimmt werden soll. Man beobachtet dann die Absorption in einem Spektralgebiet, in welchem zwar der Stoff A, nicht aber der Stoff B eine einigermassen erhebliche Absorption ausübt. Ferner gewährt, und das ist die wichtigste Seite des Apparates, das Spektrophotometer die Möglichkeit, für die Schwächung des Lichtes durch den gegebenen Stoff eine allgemeine Masszahl, den Absorptionskoëffizienten aufzustellen, welcher für eine bestimmte Substanz ebenso charakteristisch ist, wie z. B. ein Siedepunkt.

Die verschiedenen Formen der Spektrophotometer beruhen grossentheils darauf, dass man vor die Hälfte des Spaltes eines Spektralapparates den absorbirenden Körper bringt; man erhält dann zwei Spektra neben einander, das eine normal, das andere je nach den Absorptionsverhältnissen an verschiedenen Stellen verschieden geschwächt. Durch eine passende Vorrichtung wird nun das erste so lange messbar geschwächt bis es (an der beobachteten Stelle des Spektrums) mit dem zweiten gleich hell ist, und der gemessene Betrag dieser Lichtschwächung bestimmt die Absorption durch den vorgelegten Körper. Die verschiedenen Spektrophotometer unterscheiden sich wesentlich nur durch die Mittel, durch welche die Lichtschwächung bewirkt wird; bei den Apparaten von Glan[1]) und Hüfner[2]) werden dazu die Eigenschaften des polarisirten Lichtes benutzt, bei dem ältesten und einfachsten Apparat von Vierordt dient dazu die Aenderung der Spaltbreite.

Um die Lichtschwächung durch Reflexion an den Flächen des absorbirenden Körpers, insbesondere der Zelle bei der Untersuchung von Lösungen nicht besonders in Rechnung bringen zu müssen, benutzt man nach dem Vorgange von Schulz einen Glaskörper von bestimmter Dicke (gewöhnlich 1 cm), den man in die etwas weitere Zelle bringt. Die Zelle wird so vor dem Spalt aufgestellt, dass die obere Fläche des Schulz'schen Körpers durch die Spaltmitte geht; die obere Spalthälfte empfängt dann Licht, welches

1) Wied. Ann. 1, 351. 1877.
2) Ztschr. f. ph. Ch. 3, 562. 1889.

durch die ganze Flüssigkeitsdicke gegangen ist, während das Licht der unteren im übrigen die gleichen Reflexionsverluste gehabt hat, aber um eine um 1 cm kürzere Flüssigkeitsschicht gegangen ist. Die zu beobachtende Lichtschwächung rührt also nur von der Absorption durch die 1 cm dicke Schicht der Lösung her.

Der Absorptionskoëffizient a wird nun durch die allgemeine Beziehung definirt

$$i = i_0 \cdot e^{-ad}$$

wo i die Intensität des durchgegangenen, i_0 die des auffallenden Lichtes, d die Schichtdicke und e die Basis der natürlichen Logarithmen ist. Es folgt $ln \frac{i}{i_0} = - ad$, oder, wenn wir zu dekadischen Logarithmen übergehen und $\frac{a}{2.30} = A$ setzen,

$$A = - \frac{1}{d} \log \frac{i}{i_0}$$

und wenn bei Anwendung des Schulz'schen Körpers $d = 1$ ist, $A = - log \frac{i}{i_0}$. Die Grösse A wird gewöhnlich der Absorptionskoëffizient der fraglichen Lösung genannt. Sie lässt sich definiren als der reciproke Werth derjenigen Schichtdicke d, bei welcher $- log \frac{i}{i_0} = 1$ ist, d. h. bei welcher $i = \frac{1}{10} i_0$ ist. Es ist dies die Schichtdicke, durch welche das einfallende Licht auf ein Zehntel geschwächt wird. Ist c die Konzentration eines Stoffes, so erfolgt gleiche Absorption, wenn das Produkt cd konstant ist. Hat man also den specifischen Absorptionskoëffizienten A_0 für die Konzentration Eins bestimmt, und findet für eine unbekannte Konzentration c den Absorptionskoëffizienten A, so ist $A = c A_0$, und $c = \frac{A}{A_0}$. Auf diese Weise findet man die Konzentration c aus der Bestimmung des Verhältnisses $\frac{i}{i_0}$.

Die Definition des specifischen Absorptionskoëffizienten, resp. der Konzentration Eins würde im Sinne des rationellen Masssystems zunächst auf die Konzentration von 1 g in einem Kubikcentimeter herauskommen. Für die vorliegenden Zwecke wird der tausendste Theil hiervon, 1 g im Liter, als praktische Konzentration Eins zu bezeichnen sein, und der specifische Absorptionskoëffizient A_0 er-

giebt sich demnach als der negative Logarithmus[1]) des Verhältnisses $\frac{i}{i_0}$, wenn der fragliche Körper zu 1 g im Liter aufgelöst ist, und mit einem Schulz'schen Körper von 1 cm Dicke beobachtet wird.

Um das Verhältniss $\frac{i}{i_0}$ zu bestimmen, dient beim Glan'schen Photometer die Ablesung α am Theilkreise des Nikols, welche $\frac{i}{i_0} = tg^2 \alpha$ ergiebt. Beim Hüfner'schen Photometer gilt entsprechend $\frac{i}{i_0} = cos^2 \alpha$. Beim Vierordt'schen Apparat ist $\frac{i}{i_0} = \frac{\delta_0}{\delta}$, wo δ_0 und δ die Spaltbreiten sind, welche beiden Spektren entsprechen; δ_0 und δ werden an den getheilten Messtrommeln der Bewegungsschrauben abgelesen.

Ueber die Technik der beiden erwähnten Polarisationsphotometer sei auf die oben angeführten Quellen verwiesen. Der im Gebrauch einfachste Apparat ist der Vierordt'sche, welcher in zweckmässiger Ausführung von H. Krüss in Hamburg in Gestalt seines Universal-Spektralapparates hergestellt ist. Derselbe ist ein Spektralapparat mit getheiltem Spalt; beide Spalthälften können unabhängig bewegt werden und ihre Weite wird an getheilten Trommeln der Schrauben abgelesen. Vor dem Spalt wird der Hüfner-Albrecht'sche Rhombus (Fig. 116, *R*) so angebracht, dass seine Kante genau an die Grenze beider Spalthälften fällt, vor den Rhombus kommt das Absorptionsgefäss mit dem Schulz'schen Körper, dessen obere Seite gleichfalls in der Kantenhöhe des Rhombus liegt, und schliesslich die Lampe. Man benutzt zweckmässig Auer'sches Gasglühlicht und schaltet eine mattgeschliffene Glasplatte dazwischen, um ein grösseres, gleichförmig beleuchtetes Feld zu haben. Das Seitenlicht wird sorgfältig abgeblendet. Der Strahlengang vor dem Spalt ist durch Fig. 116 angegeben.

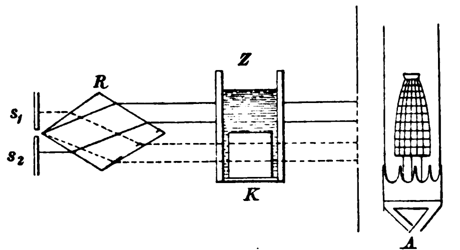


Fig. 116.

A ist die Auer'sche Gaslampe, *Z* ist die Zelle mit dem Schulz-schen Körper *K*, *R* ist der Hüfner-Albrecht'sche Rhombus,

1) Da $\frac{i}{i_0} < 1$, so ist log. $\frac{i}{i_0}$ stets negativ, und — log. $\frac{i}{i_0}$ eine positive Zahl.

welcher, wie ersichtlich, dazu dient, die beiden Lichtbündel bis zu genauer Berührung in der Spaltebene zu bringen, s_1 s_2 endlich ist der Doppelspalt, an den sich das nicht gezeichnete Spektrometer gewöhnlicher Konstruktion anschliesst.

Beim Gebrauch des Apparates hat man zunächst zu prüfen, ob die Nullstellung der Schraubentrommeln mit dem Schluss des Spaltes zusammenfällt, sodann ist das zu untersuchende Spektralgebiet mit dem Fernrohr einzustellen und mit Hilfe der Schiebeblende im Okular soweit einzuengen, dass nur Licht von der beabsichtigten Farbe sichtbar bleibt. Dann wird der Rhombus so orientirt, dass seine vordere Kante mit der Grenze beider Spalthälften möglichst genau zusammenfällt, was am leichtesten gelingt, wenn man einen Spalt viel weiter als den anderen öffnet, und schliesslich die Absorptionszelle eingeschaltet. Der obere Spalt wird auf eine bestimmte Breite, 100 oder 200 Trommeltheile eingestellt, worauf der untere soweit verengt wird, bis beide Hälften des Gesichtsfeldes gleich erscheinen.

Um etwaige Verschiedenheiten des Gesichtsfeldes von vornherein auszugleichen, ist es zweckmässig, zunächst den unteren Spalt auf die Breite von 100, resp. 200 Trommeltheilen zu stellen, die Zelle mit Wasser zu füllen und nun den oberen Spalt zu verstellen, bis Gleichheit vorhanden ist. Diese Stellung des oberen Spaltes bleibt dann unverändert, und wird als 100, resp. 200 in Rechnung gebracht.

Genauere Anweisungen, sowie nützliche Hilfstabellen für die Kolorimetrie und Spektrophotometrie findet sich in dem Buche: Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse von G. und H. Krüss. Hamburg u. Leipzig, 1891.

Photographische Aufnahmen. Der Physiko-Chemiker hat häufig Anlass, von der photographischen Technik Gebrauch zu machen, und soll deshalb nicht versäumen, sie sich gelegentlich anzueignen. Als Kamera ist für den gewöhnlichen Gebrauch eine Balgkamera mit recht langem Auszug von fester Bauart zu wählen; das Format sei 12 × 16 cm; kleinere Platten lassen sich mit Einlagen benutzen. Als Objektiv ist ein Aplanat am geeignetsten, da er keine Verzeichnung giebt; man wähle die Brennweite so, dass der Kameraauszug etwas mehr als die doppelte Länge der Brennweite hat; dann kann man Aufnahmen bis Lebensgrösse machen und auch für bestimmte Zwecke, wo es auf lange Brennweiten ankommt, die Hinterlinse des Aplanats allein benutzen. Kommen Aufnahmen

aus grosser Nähe vor, so ist ein „Weitwinkel" von kurzer Brennweite anzuwenden.

Die Platten erhält man fertig im Handel; sie werden bei rothem Licht in der Dunkelkammer[1]) ausgepackt, sorgfältig abgestäubt, und in die Kassetten gelegt. Die empfindliche Seite erkennt man an ihrer matten Oberfläche.

Die Einstellung erfolgt mittelst der Mattscheibe an der Kamera, nöthigenfalls unter Benutzung einer Lupe. Ist sie sehr scharf zu bewerkstelligen, so nimmt man eine durchsichtige Scheibe mit einzelnen feinen Linien, die mit dem Diamant herzustellen sind, und verstellt, bis bei der Beobachtung mit der Lupe Bild und Linien gleichzeitig scharf erscheinen. Von wesentlichstem Nutzen ist eine Millimetertheilung am Laufbrett der Kamera. Hat man einmal für ein bestimmtes Objektiv die Einstellungen ermittelt, welche verschiedenen Entfernungen des Gegenstandes entsprechen, so genügt eine ganz rohe Messung der Gegenstandsweite, um die Einstellung der Kamera an der Theilung mit aller Schärfe ohne die mühsame Beobachtung des Bildes auf der Mattscheibe auszuführen. Für diese ein für allemal herzustellende Tabelle benutzt man ein möglichst gut einzustellendes Objekt (schwarze Linien auf durchscheinendem, von hinten beleuchtetem Papier) und die grösste Blende des Objektivs. Beträgt die Nähe des Gegenstandes mehr als 5 bis 10 Brennweiten, so ist das Verfahren nicht mehr praktisch.

Bei der Aufnahme von Gegenständen, die nicht in einer Ebene liegen, sowie bei allen, die möglichst grosse Schärfe erorfdern, sind kleine Blenden zu benutzen. Die Belichtungszeiten wachsen umgekehrt proportional dem Quadrat der Blendendurchmesser.

Bei der Aufnahme hat man Acht zu geben, dass die Kamera und der Gegenstand keine Erschütterungen erfahren. Sind die Lichtverhältnisse, etwa in schlecht beleuchteten Innenräumen, so ungünstig, dass während der erforderlichen längeren Dauer Verschiebungen zu befürchten sind, so kann man sich häufig sehr gut mit Magnesium-Blitzlicht helfen, indem man Magnesiumpulver in eine grosse Flamme bläst. Mit 0.1 g Magnesium erhält man bei einer Blende, deren Durchmesser $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{12}$ der Brennweite des Objektivs beträgt, in kleineren Räumen genügendes Licht, wonach man die anderen Verhältnisse leicht abschätzen kann.

---

[1]) Verfügt man nicht über eine solche, so muss man am Abend arbeiten, was bei einiger Umsicht ganz wohl ausführbar ist.

Die Entwicklung des belichteten Negativs erfolgt gleichfalls bei rothem Licht. Hat man nur vereinzelte Aufnahmen zu machen, so kauft man den Entwickler fertig in den photographischen Handlungen, andernfalls stellt man ihn selbst zusammen. Am geeignetsten für den Anfänger ist der Hydrochinonentwickler. Man giesst eine ausreichende Menge des Entwicklers[1]) (für eine 12×16 Platte mindestens 120 ccm) in eine flache Schale (ich habe emaillirte Eisenschalen sehr zweckmässig befunden), hebt diese so auf, dass die Flüssigkeit sich an einer Schmalseite sammelt, legt die Platte mit der matten Seite nach oben in die Schale, und bringt diese plötzlich in die horizontale Lage zurück, so dass die Flüssigkeit sich in einem Strome über die Platte ergiesst. Dann wird die Schale noch einigemale hin und her bewegt, wobei man die Platte möglichst gegen das Licht schützt, mit einem undurchsichtigen Deckel (einem Stück Pappe oder sauberer Hartgummi) bedeckt, und einige Minuten sich selbst überlassen. Bei richtiger Belichtung erscheint das Bild je nach der Temperatur in einigen Minuten; man lässt es so lange im Entwickler, bis eben die schwärzesten Stellen an der Rückseite der Platte zu erkennen sind, oder bis die weiss gebliebenen unbelichteten Ränder der Platte sich zu färben beginnen.

Die aus dem Entwickler genommene Platte kommt in eine Schale, welche sehr verdünnte Essigsäure (1—2 %) enthält, und nach einigem Verweilen in eine Lösung von Natriumthiosulfat von 20 %, in welcher sie so lange bleibt, bis sie von der Rückseite betrachtet, keine weisse Schicht ungelösten Bromsilbers mehr erkennen lässt. Dies ist gewöhnlich in 10 Minuten erreicht. Die Platte wird nun in oft gewechseltem, besser in fliessendem Wasser mindestens eine Stunde gewaschen und dann zum Trocknen aufgestellt.

Etwaige Messungen am Bilde werde ausschliesslich am Negativ ausgeführt, dessen Schicht alle die verschiedenen Operationen ohne jede messbare Verzerrung übersteht.

Zur Herstellung positiver Bilder benutzt man das im Handel fertig vorkommende lichtempfindliche Celloïdinpapier, welches hinter dem Negativ in einem Kopierrahmen so lange belichtet wird, bis das Bild ziemlich viel kräftiger geworden ist, als es später bleiben soll. Nach der Belichtung wird es in ein Tonfixirbad (gleichfalls käuflich zu haben) gebracht, wo es zuerst gelb wird, und dann langsam durch braun in violett übergeht. Man unterbricht

---

1) Die käuflichen Entwickler sind meist vor dem Gebrauch mit Wasser zu verdünnen; man befolgt die beigegebenen Vorschriften.

die Einwirkung, bevor das letzte Stadium erreicht ist, und wäscht das Bild eine bis zwei Stunden in fliessendem Wasser aus. Zum Zweck des Aufziehens werden die Ränder einige Millimeter weit mit einem guten Klebemittel (Fischleim) bestrichen, so lange das Bild noch feucht ist; dann legt man es sauber auf die Unterlage, legt ein weisses Blatt Saugpappe darauf und drückt an. Schliesslich lässt man das Ganze in einer Presse, oder mit Gewichten beschwert trocknen.

Rezepte. Hydrochinonentwickler.

A.	Hydrochinon	10 g	B.	Kaliumhydroxyd	50 g
	Natriumsulfit	20 g		Ferrocyankalium	15 g
	Wasser	100 ccm		Wasser	100 ccm.

Die Lösungen werden einzeln hergestellt, erstere unter Erwärmen, dann gemischt und in Flaschen aufbewahrt, die völlig gefüllt und mit Gummistopfen verschlossen sind; Korkstopfen werden durch das Aetzkali zerstört, und Glasstopfen festgekittet. Für den Gebrauch wird der Entwickler mit dem fünffachen Volum Wasser verdünnt, also z. B. 20 ccm der gemischten Lösung und 100 ccm Wasser. Neigen die Platten zur Schleierbildung, so setzt man einige Tropfen einer Kaliumbromidlösung von 10 % zu. Im Sommer nimmt man 6 bis 8 Vol. Wasser. Die Entwicklung erfolgt sehr schnell und ist in höchstens 10 Minuten beendet. In demselben Entwickler können 6 bis 8 Platten hervorgerufen werden, und man thut gut, den gebrauchten Entwickler aufzubewahren, um ihn im Verhältniss 1 : 2 mit frischem zu vermischen, wodurch dieser etwas langsamer und viel klarer arbeitet.

Verstärkung. Ein bequemer Verstärker für zu dünn gerathene Platten ist eine Lösung von Kaliumquecksilberjodid, die man herstellt, indem man zu einer gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid so lange Jodkaliumlösung zufügt, bis sich der Niederschlag von Jodquecksilber fast völlig gelöst hat; das Ganze wird mit dem 10- bis 20fachen Volum Wasser verdünnt. Die gut gewaschenen Bilder färben sich in dieser Lösung grünlich grau (von Quecksilberjodür) und nehmen bedeutend an Kraft zu. Hernach werden sie wieder gut gewaschen.

Abschwächung. Hierzu dient eine verdünnte Fixirnatronlösung, welcher man kleine Mengen einer Lösung von rothem Blutlaugensalz zusetzt (bis 1 %). Es löst sich dann unter Reduktion dieses Salzes zu Ferrocyankalium das Silber des Bildes langsam auf; man unterbricht den Vorgang im richtigen Augenblick. Die

Arbeit geschieht bei Tageslicht. Nach dem Abschwächen erfolgt sorgfältiges Waschen.

Tonfixirbad.	Natriumthiosulfat	175 g
	Kochsalz	45 "
	Alaun	20 "
	Rhodanammonium	10 "
	Wasser	1 l.

Das Ganze wird einige Tage stehen gelassen, bis die anfangs entstandene Trübung sich abgesetzt hat, und mit einer Goldchloridlösung versetzt, so dass auf 1 l des Bades etwa 0.1 g Gold kommen. Das Bad kann oft benutzt werden, wenn man von Zeit zu Zeit etwas frisches Natriumthiosulfat zusetzt; entstehen schliesslich grünliche Mitteltöne, so wird es fortgeschüttet.

Zu genauerer Kenntniss der Einzelheiten bei der photographischen Technik sei auf die entsprechenden Anleitungen verwiesen, die in grosser Zahl erschienen sind. Besonders empfehlenswerth ist Pizzighelli, Anleitung zur Phot. für Anfänger, Preis 3 Mk., und für eingehenderes Studium desselben Verfassers Handbuch der Photographie, 3 Bde., wo insbesondere im dritten Bande die wissenschaftlichen Anwendungen der Photographie berücksichtigt sind. (Preis 8 Mk. für jeden Band.)

Drehung der Polarisationsebene. Flüssige organische Verbindungen besitzen zuweilen die Eigenschaft, dass sie die Ebene des polarisirten Lichtes beim Durchgang drehen. Der Winkel α der Drehung ist proportional der durchstrahlten Strecke und abhängig von der Wellenlänge des Lichtes sowie der Temperatur. Die Abhängigkeit des Winkels α von der Wellenlänge λ kann durch eine Gleichung $\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$ dargestellt werden; über den Einfluss der Temperatur ist Allgemeines nichts bekannt. Mit der chemischen Natur der Stoffe hängt die Eigenschaft der Stoffe insofern zusammen, als nur Verbindungen mit „asymmetrischem Kohlenstoffatom", d. h. in denen ein Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen anderen Elementen oder Radikalen verbunden ist, die Eigenschaft der Drehung zeigen; solche Stoffe kommen im Allgemeinen in je zwei Formen vor, von denen die eine eine ebenso starke Drehung nach rechts zeigt, wie die andere sie nach links aufweist.

Man definirt am rationellsten als molekulares Drehvermögen $[m]$ den Winkel, um welchen ein Mol des Stoffes, das sich in einer Röhre von 1 qcm Querschnitt befindet, polarisirtes Licht von be-

stimmter Wellenlänge (gewöhnlich Natriumlicht) dreht. Gewöhnlich ist, da die Zahlen auf diese Weise zu hoch auszufallen pflegen, eine zehnmal kleinere Einheit im Gebrauch, doch ist im Interesse der Durchführung des „absoluten“ Masssystems die oben gegebene Einheit vorzuziehen. Ist daher α der Winkel, um welchen eine Schicht von l *cm* eines Stoffes mit dem Molekularvolum φ die Polarisationsebene gedreht hat, so ist die molekulare Drehung

$$[m] = \alpha \frac{\varphi}{l} = \alpha \frac{m}{ld},$$

wo in der zweiten Gleichung m das Molekulargewicht, d die Dichte, also $\varphi = \frac{m}{d}$ ist.

Für Lösungen gilt dieselbe Definition, indem φ das Molekularvolum der Lösung, d. h. das Volum in ccm, in welchem ein Mol des Stoffes enthalten ist, darstellt. Für m ist das Gewicht der Lösung zu nehmen, in welchem ein Mol des Stoffes enthalten ist. Bei Lösungen ist das molekulare Drehvermögen von der Natur und Menge des Lösungsmittels abhängig, und man bestimmt womöglich die Grenzwerthe desselben für die Mengen o und ∞ des Lösungsmittels.

Zur Messung der Drehung der Polarisationsebene kommen wesentlich nur die Apparate von Wild und die von Jellet und Cornu, die „Halbschattenapparate“ in Betracht, von denen die letzteren im Allgemeinen vorzuziehen sind. Die Apparate bestehen beide aus zwei Nicol'schen Prismen, zwischen welche die Röhre mit der zu untersuchenden Flüssigkeit geschaltet wird, und unterscheiden sich nur durch die Hilfsmittel, die Stellung des einen Polarisators zur Ebene des polarisirten Lichtes zu bestimmen. Beim Wild'schen Apparat dient dazu ein Savart'sches Polariskop, welches im Allgemeinen parallele Interferenzstreifen im Gesichtsfelde eines kleinen Okularfernrohrs erzeugt, welche verschwinden, wenn die Ebenen der beiden Nicols parallel oder senkrecht zu einander stehen, also bei einer vollständigen Kreisdrehung vier Male. Durch eine Drehung des Savart'schen Polariskops relativ zu einem Nicol kann man zwei von diesen Einstellungen auf Kosten der beiden anderen sehr verbessern, indem bei zweien das Verschwinden und Wiedererscheinen der Streifen in der Mitte des Gesichtsfeldes alsdann bei viel geringeren Drehungen eintritt.

Um den Wild'schen Apparat in Thätigkeit zu setzen, füllt man die Beobachtungsröhre mit Wasser, verschliesst sie mit den

beigelegten Glasplatten und Kappen, legt sie in den Apparat und richtet diesen auf ein helles Natriumlicht. Nun wird das Okular so lange verschoben, bis man im Gesichtsfelde die horizontalen Streifen möglichst scharf sieht; der Index soll dabei nicht auf Null stehen. Dreht man nunmehr mittelst des Knopfes an der langen Triebstange den vorderen Nicol bis in die Nullstellung, so sieht man die Streifen sich in der Mitte theilen und sich gegen beide Seiten des Gesichtsfeldes zurückziehen. Dreht man weiter, so gehen sie wieder zusammen, und als Einstellung sieht man die Stellung an, bei welcher eben die Umkehrung erfolgen wollte, also das Gesichtsfeld am freiesten von Streifen ist. Auf diese Weise wird zunächst der Nullpunkt ermittelt, und nöthigenfalls seine Korrektur bestimmt; alsdann wird die Röhre mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, und die Beobachtung in gleicher Weise wiederholt; der Unterschied beider Ablesungen giebt den Drehungswinkel.

Viel angenehmer im Gebrauch sind die Halbschattenapparate, welche auf folgendem Prinzip beruhen. Am Objektivende werden zwei polarisirte Lichtbündel erzeugt, deren Ebenen um ein Geringes (1 bis 5^0) gegen einander geneigt sind. Dieselben fallen in das drehbare Okularnicol, dessen Ebene zu der des Objektivnicols senkrecht steht. Es wird dann zwei um den gleichen kleinen Winkel entfernte Stellungen des letzteren geben, bei welchen entweder das rechte, oder das linke Lichtbündel ausgelöscht wird; dazwischen befindet sich eine Stellung, wo beide Bündel gleich hell erscheinen, und diese bestimmt die Einstellung. Um die Gleichheit möglichst sicher beurtheilen zu können, ist am Okular ein Fernrohr angebracht, welches scharf auf die Grenzlinie beider Bündel an dem Orte ihrer Erzeugung eingestellt ist.

Die Ausführung des Gedankens ist auf mehrfache Weise erfolgt; gegenwärtig kommen wesentlich die Formen von Laurent und von Lippich in Betracht. Bei der ersteren, die relativ wohlfeil herzustellen ist, dient zur Erzeugung der beiden Lichtbündel eine Quarzplatte von bestimmter Dicke, mit welcher die Hälfte des Gesichtsfeldes bedeckt wird; die Dicke der Platte ist so bemessen, dass das hindurchtretende gelbe Licht einen Gangunterschied von einer halben Wellenlänge erfährt. Indem der Polarisator am Objektivende um den gewünschten kleinen Winkel gegen die Quarzplatte gedreht wird, erhält man um die Kante der letzteren als Mittellinie die beiden nach rechts und links geneigten Bündel polarisirten Lichtes.

Bei dem Apparat von Lippich wird derselbe Zweck durch ein zweites kleineres, das halbe Gesichtsfeld bedeckendes Nicol'sches Prisma am Objektiv erreicht. Dadurch wird die Herstellung viel kostspieliger, dagegen hat der Apparat den Vortheil, dass er für alle Arten Licht anwendbar ist, während der Apparat von Laurent nur für eine Art brauchbar ist, resp. für jedes andere Licht eine andere Quarzplatte haben müsste.

Die Benutzung dieser Apparate erfolgt ähnlich wie die des Wild'schen: man legt eine mit Wasser gefüllte Röhre ein, stellt das Okular scharf auf die Grenzlinie der beiden Hälften des Gesichtsfeldes ein, bestimmt den Nullpunkt, bringt die Flüssigkeit in das Rohr und macht die Ablesung.

Die Beobachtungsröhren. Die gewöhnliche Ausführung der Röhren, die auch ganz praktisch ist, erfolgt in der Gestalt, dass ein dickwandiges, an den Enden eben senkrecht zur Achse abgeschliffenes Glasrohr mit aufgekitteten Messingröhren versehen wird, welche aussen ein Gewinde tragen, das recht weit und tiefgängig herzustellen ist, damit das An- und Abschrauben der Kappen nicht zu viel Zeit beansprucht. Auf die Gewinde schrauben sich Kappen von Messing, welche unter Vermittelung eingelegter Gummiringe die Verschlussplatten anzudrücken bestimmt sind. Die Röhre ist von einem Mantel aus Blech oder Glas umgeben, welcher zwei Stutzen an den Enden nach Art eines Liebig'schen Kühlers trägt, durch welche Wasser von bestimmter Temperatur geleitet wird. Diese letztere Einrichtung ist unentbehrlich, und man sorge bei Neuanschaffung von Apparaten stets dafür, dass sie mitgeliefert wird.

Um die Röhre zu füllen, wird sie zunächst gereinigt, indem man beide Kappen abschraubt, und mittelst eines Stäbchens aus Holz oder anderem nicht metallischem Material einige aus weicher Leinwand gerollte Cylinder von passender Stärke durch die Röhre schiebt. Dann wird eine Verschlussplatte gereinigt, aufgelegt und mittelst der Kappe festgeschraubt. Man lege einen weichen Gummiring in die Kappe und schraube nicht zu stark an, da die Platten durch den Druck leicht doppeltbrechend werden, und grobe Fehler verursachen können. Dann wird die Röhre umgekehrt und mit der Flüssigkeit gefüllt, so dass ein ganz flacher Meniskus sich über das Röhrenende erhebt. Die zweite Verschlussplatte wird gereinigt und seitlich so über das Röhrenende geschoben, dass die überschüssige Flüssigkeit abgestreift wird; die Röhre ist auf diese Weise ohne jede Luftblase gefüllt. Die zweite Kappe wird mit gleicher

Vorsicht aufgeschraubt, und nachdem die Stutzen des Wassermantels mit der Wasserleitung von konstanter Temperatur verbunden worden sind, und die Temperatur sich ausgeglichen hat, kann die Ablesung ausgeführt werden. Man wiederholt die Ablesung mehrfach, z. B. fünfmal, und nimmt aus den Zahlen das Mittel.

Nach der Ablesung werden die Schläuche der Wasserleitung in solcher Folge abgelöst, dass das Kühlwasser ablaufen kann, eine Verschlusskappe wird abgeschraubt und der Inhalt der Röhre ausgegossen. Dann kehrt man die Röhre um, schraubt die andere Kappe ab und reinigt die Röhre. Die Röhren müssen stets in reinem und trockenem Zustande aufbewahrt werden, da sonst leicht die Kappe mit ihrer Schraube in unlösbarer Weise zusammenrostet.

Zwölftes Kapitel.

Innere Reibung und Oberflächenspannung.

Innere Reibung. Das aus einer langen Kapillarröhre ausfliessende Flüssigkeitsvolum V ist gegeben durch

$$V = \frac{\pi p r^4 t}{8 \varrho l}$$

wo $\pi = 3.1416$, p der Druck, r der Radius und l die Länge der Röhre, t die Zeit ist; ϱ ist ein von der Natur der Flüssigkeit und der Temperatur abhängiger Faktor, welcher der Reibungskoëffizient heisst. Dieser bestimmt sich demnach aus der Gleichung

$$\varrho = \frac{\pi p r^4 t}{8 v l}$$

und ergiebt sich in absolutem Masse, wenn man den Druck in Erg. $\times$ cm^{-3}, den Radius und die Länge in cm, das Volum in cm^3 und die Zeit in Sekunden ausdrückt. Seine Dimension ist die eines Druckes, multiplizirt mit einer Zeit, oder $[e\ l^{-3}\ t]$.

Tritt die Flüssigkeit mit einer endlichen Geschwindigkeit aus der Röhre, so ist der Reibungskoëffizient um den Betrag $\frac{s v}{R \pi g l}$ zu vermindern, wo g gleich der Schwerebeschleunigung, 981, und s das specifische Gewicht der Flüssigkeit ist. Den Faktor R hat Hagenbach zu $2^{\frac{10}{3}}$ oder 10.08 berechnet, dagegen geben ihn Finkener und Wilberforce wohl richtiger gleich 8.

Neben dieser Grösse wird die relative Reibung η benutzt, indem man die Reibung des Wassers bei 0^0 (oder bei der Versuchstemperatur) als Einheit setzt.

Bei der praktischen Bestimmung hat man darauf zu achten, das Korrektionsglied so klein als möglich zu machen. Da es von der Bewegungsenergie der austretenden Flüssigkeit abhängt, so wird man die lineare Geschwindigkeit der austretenden Flüssigkeit, deren Quadrat sie proportional ist, so klein als möglich nehmen, d. h. geringe Drucke und entsprechend weite Röhren verwenden.

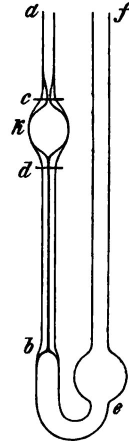


Fig. 117.

Ein geeigneter Apparat, welchen ich vor einigen Jahren konstruirt habe, findet sich beistehend abgebildet. Die Kapillare ist *bd*, und die Flüssigkeit fliesst unter ihrem eigenen Druck aus. Man füllt bei *f* eine genau gemessene Menge ein, saugt bei *a*, bis die Flüssigkeit bis über die Marke *e* gestiegen ist, und lässt ausfliessen, bis die Flüssigkeit durch die Marke *d* tritt. Der Apparat dient wesentlich für relative Bestimmungen. Ist t_0 die Ausflusszeit der Normalflüssigkeit, deren specifisches Gewicht s_0 und deren Reibungskoëffizient η_0 ist, so verhalten sich die entsprechenden Werthe t, s und η für irgend eine andere Flüssigkeit wie $\eta : \eta_0 = st : s_0 t_0$, oder es ist

$$\eta = \eta_0 \frac{st}{s_0 t_0}$$

wo man für η_0 entweder den anderweit bekannten absoluten Werth oder, falls relative Bestimmungen beabsichtigt sind, die Einheit setzt,

Für die Zeitbestimmung dienen sehr bequem Chronometer. mit langem Sekundenzeiger in Taschenuhrform, wie sie für Zeitbestimmungen bei Wettrennen in den Handel kommen[1]). Sie sind mit einem Mechanismus versehen, durch welchen auf Drücken oder Schieben eines Knopfes der Sekundenzeiger ausgelöst, und auf ein zweites Drücken oder entgegengesetztes Schieben festgehalten wird. Ein dritter Griff bringt den Zeiger wieder auf Null zurück. Das Zifferblatt ist in fünftel Sekunden getheilt, die ganzen Minuten werden an einem zweiten kleinen Zeiger abgelesen.

Die Kapillare ist etwa 10 bis 12 cm lang zu nehmen, und die Kugel so gross, dass die Ausflusszeit nicht unter 100 Sekunden beträgt.

---

1) Preis von 25 M. aufwärts.

Die innere Reibung ändert sich sehr schnell mit der Temperatur, durchschnittlich um 2 % für jeden Grad. Es ist dies beiläufig derselbe Werth, welchen der Temperaturkoëffizient der elektrischen Leitfähigkeit hat. Man hat daher für sorgfältiges Konstanthalten der Temperatur Sorge zu tragen, und wird am zweckmässigsten einen Thermostaten anwenden. Staub und suspendirte Theilchen, welche den älteren Forschern auf diesem Gebiete bei den von ihnen angewendeten engen, horizontalen Röhren und hohen Drucken viel zu schaffen machten, üben bei dem angegebenen Apparate nur in groben Fällen einen Einfluss aus.

Andere Methoden, wie insbesondere die von Coulomb angegebene der schwingenden Scheiben, sind nicht nur schwieriger auszuführen und zu berechnen, als die Ausflussmethode, sondern geben auch zweifelhaftere, resp. ungenauere Resultate; sie kommen daher gegenwärtig nicht mehr in Betracht.

Oberflächenspannung. Die Arbeit e, welche zur Bildung einer Oberfläche vom Betrage ω erforderlich ist, ergiebt sich proportional dieser Fläche und einem Faktor γ, welcher von der Natur des Stoffes und der Temperatur abhängt. Aus $e = \omega\gamma$ folgt die Definition der Oberflächenspannung

$$\gamma = \frac{e}{\omega}.$$

Der Koëffizient γ ist von erheblichem Interesse, da er im engsten Zusammenhange mit den sogenannten molekularen Eigenschaften der Stoffe steht. Er nimmt sehr nahe proportional der Temperatur ab, um beim kritischen Punkt gleich Null zu werden. Die Methoden, ihn zu messen, sind noch nicht genügend ausgebildet, so dass entsprechende Bestimmungen zu den schwierigeren und unsichereren gehören. Man benutzt das Verfahren der kapillaren Steighöhen, und die Tropfenmethode.

Wird eine cylindrische Röhre vom Radius r in eine Flüssigkeit gebracht, von der sie benetzt wird, so steigt diese zu einer Höhe h, welche durch die Gleichung

$$h = \frac{2\gamma}{rs}, \qquad \gamma = \tfrac{1}{2}\, hrs$$

gegeben ist, wo s das specifische Gewicht der Flüssigkeit ist; benetzt die Flüssigkeit die Röhre nicht, so findet eine ebenso grosse Depression statt. Man hat also die Steighöhe h, den Röhrenradius r und das specifische Gewicht s zu messen, um die Oberflächenspannung γ zu bestimmen. Ueber das specifische Gewicht ist S. 107

u. ff. nachzusehen. Den Röhrenradius ermittelt man durch Messung an der Theilmaschine oder durch Auswägen mit Quecksilber, wobei eine Kalibrirung vorauszugehen hat. Ob das Röhrenlumen cylindrisch ist, kann nicht anders ermittelt werden, als indem man an einem oder besser an mehreren Querschnitten je zwei auf einander senkrechte Durchmesser misst. Man schneidet zu diesem Zwecke die möglichst kalibrische Kapillare mit dem Glasmesser eben ab, und misst mittelst des Mikroskops und der Theilmaschine den in der Schnittebene erscheinenden Querschnitt des Lumens aus. Etwaige kleine Unebenheiten des Durchschnittes bedingen keinen besonderen Fehler, wenn man dafür sorgt, die Röhre sorgfältig parallel der optischen Achse des Mikroskops zu stellen.

Die Steighöhe h wird am einfachsten an einer auf der Röhre angebrachten Theilung abgelesen. Da die obere Begrenzung nicht eben ist, so muss man dafür eine Korrektur anbringen. Ist die Röhre eng, so kann man die Grenze als Halbkugel ansehen, die Höhe bis zum untersten Punkte des Meniskus messen und zur Höhe h den Betrag $\frac{1}{3}r$ hinzufügen. Genauere Korrektionen sind wegen der übrigen Fehler nicht von Nöthen.

Die Einrichtung des Apparates hängt von den Umständen der Arbeit ab. Für gewöhnliche Temperatur wird man sich am besten an die Anordnung von Röntgen und Schneider[1]) halten. Die getheilte Kapillare wird unten durch den Stopfen eines Fläschchens geführt, welches die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, und zweckmässig mit einer ebenen Seite (durch Abschleifen und Ankitten einer Spiegelplatte) versehen ist. Durch ein zweites Loch im Stopfen geht ein kurzes Glasrohr, welches sich in einen Gummischlauch fortsetzt. Durch diesen kann die Luft im Fläschchen zusammengedrückt und ausgedehnt werden, wodurch die Flüssigkeit in der Kapillare in die erforderliche Bewegung versetzt wird.

Der obere Theil der Kapillare, in welchen der Meniskus zu liegen kommt, wird mit einem Wasserbade in Form eines kurzen Liebig'schen Kühlers versehen, durch welchen man Wasser von bestimmter Temperatur fliessen lässt. Da die Steighöhe wesentlich von der Temperatur im Meniskus abhängt, und von der im übrigen Theile nur insofern geändert wird, als das specifische Gewicht sich ändert, so kann man auf diese Weise kleine Verschiedenheiten der Zimmertemperatur unschädlich machen.

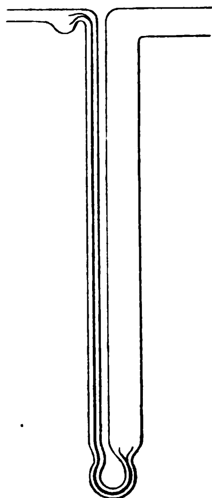
---

1) Wied. Ann. **29**, 202. 1886.

Der wichtigste Punkt ist die Sorge um die Reinheit der Oberfläche im Meniskus. Denn da die Steighöhe durch die Oberflächenspannung an dieser Stelle bestimmt wird, so wird wegen der geringen Grösse der Fläche jede Spur von Verunreinigung derselben den allerstörendsten Einfluss ausüben. Man muss deshalb für häufige Erneuerung der Oberfläche sorgen, indem man durch Zusammendrücken der Luft im Fläschchen die Flüssigkeit aus der oberen Oeffnung treten lässt und dort mit einem Stückchen reinen Filtrirpapiers entfernt; die Finger, welche immer etwas fettig sind, dürfen mit der Flüssigkeit und dem oberen Theil der Röhre nie unmittelbar in Berührung kommen.

Die Einstellung erfolgt, indem man die untere Flüssigkeitsoberfläche durch Verschieben des Fläschchens gegen die Röhre mit einem ganzen Theilstrich bringt, und den Meniskus seine Ruhelage einmal ansteigend, das andere Mal fallend erreichen lässt. Röntgen und Schneider erhielten so bei einer Gesammthöhe von etwa 100 mm die Einstellungen auf 0.1 mm übereinstimmend.

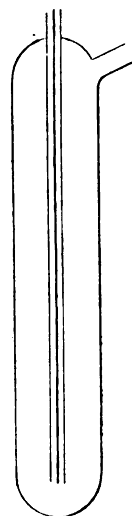
Für Messungen bei höheren Temperaturen sind Apparate von Frankenheim angegeben worden, welche die Gestalt von U-Röhren mit ungleich weiten Schenkeln, oder einfach eines engen Rohres in der Achse eines weiten haben. Bei der Berechnung ist auf den Radius des weiteren Rohres Rücksicht zu nehmen, wenn man es nicht so weit nehmen kann, dass ein Theil der Oberfläche als eben angesehen werden kann. In neuerer Zeit hat R. Schiff[1]) sich mit solchen Bestimmungen beschäftigt. Von den von ihm benutzten Apparaten zeigt Fig. 118 die einfache Form, wie sie zu Bestimmungen beim Siedepunkt der Flüssigkeit dient. Die Erweiterung bei *a* ist wesentlich, um die Verstopfung der Röhrenöffnung durch abgesetzte Tropfen zu hindern. Man hängt das Ganze, nachdem man eine geeignete Flüssigkeitsmenge hineingebracht hat, in einen Cylinder, in welchem die gleiche Flüssigkeit siedet, und liest nach 10 bis 15 Minuten den Höhenunterschied ab. Die Ablesung erfolgt an einer Theilung, die sich auf den Röhren befindet, oder in Gestalt eines getheilten Glasstreifens an den Röhren befestigt wird, nicht mit einem Kathetometer.


Fig. 118.

1) L. A. 223, 47. 1884. Gazz. chim. ital. 14. 1884.

Komplizirtere Apparate mit Hähnen, wie sie Schiff später benutzt hat, sind wegen der Schwierigkeit der Reinigung nicht unbedenklich.

Der Apparat von Frankenheim mit ineinander liegenden Röhren kann, wie Fig. 119 zeigt, gestaltet werden. Durch Blasen und Saugen am seitlichen Tubus wird der Meniskus erneuert und bewegt werden. Die Theilung ist am besten auf der Kapillare selbst angebracht.


Fig. 119.

Was die Berechnung anlangt, so gilt für zwei ungleich weite Schenkel des U-Rohres, deren Radien r_1 und r_2 seien

$$h_1 = \frac{2\gamma}{r_1 s} \text{ und } h_2 = \frac{2\gamma}{r_2 s},$$

$$\text{somit } h_1 - h_2 = \frac{2\gamma}{s}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)$$

$$\text{und } \gamma = \tfrac{1}{2} s\, (h_1 - h_2)\left(\frac{r_2 - r_1}{r_1 r_2}\right).$$

Bei zwei in einander gelegten Röhren ist die Erhebung im äusseren Rohr so, als wäre dessen Radius dem Unterschiede zwischen dem inneren Radius des äusseren, und dem äusseren Radius des inneren Rohres gleich. Die Höhe in der Kapillare wird wegen des Meniskus korrigirt; bei dem weiteren Rohre wird eine solche Korrektur besser unterlassen, und es ist daher recht weit zu wählen.

Mit der Methode der Steighöhen nahe verwandt ist die Gewichtsmethode, welche auf der Bestimmung der Kraft beruht, mit welcher ein benetzter Körper von einer Flüssigkeitsoberfläche eben losgerissen werden kann. Ist l die Länge der Berührungslinie des benetzten Körpers mit der Flüssigkeit und f die Kraft, welche zum Abreissen erforderlich ist, so gilt $\gamma = \frac{f}{l}$. Gewöhnlich wird die Kraft mittelst der Waage durch Gewichte bestimmt; ist w das gefundene Gewicht in Grammen, so ist die Kraft $f = gw$, wo g die Beschleunigung durch die Schwere ist; meist kann man $g = 981$ setzen. Hierzu kommt noch ein Korrektionsglied, das Gewicht des unter dem Querschnitt des benetzten Körpers q befindlichen Wassercylinders, dessen Gewicht daher gleich $q\sqrt{2\,d\,\gamma}$ ist, wo d das specifische Gewicht der Flüssigkeit ist. Es ist gut, das Glied möglichst klein zu machen, d. h. dem abzureissenden Körper eine grosse

Benetzungslinie und einen kleinen Materialquerschnitt zu geben, d. h. ihn aus hochkant stehendem Blech in Gestalt eines Kreises oder einer Spirale auszuführen. Dann ist das Abreissgewicht

$w = \frac{\gamma l}{981} + q \sqrt{2 d \gamma}$ und die Oberflächenspannung beträgt

$$\gamma = \frac{981}{l} (w - q \sqrt{2 d \gamma}).$$

Zwar kommt in dieser Gleichung γ noch auf der rechten Seite vor, aber nur in Verbindung mit einem sehr kleinen Faktor. Man vermeidet in solchen Fällen die unbequemere Auflösung der quadratischen Gleichung dadurch, dass man zunächst das Korrektionsglied gar nicht berücksichtigt, sondern einen Annäherungswerth $\gamma_1 = \frac{981}{l} w$ berechnet. Diesen Werth γ_1 setzt man dann rechts in das Korrektionsglied ein, berechnet den Ausdruck $q \sqrt{2 d \gamma_1}$ und mit dessen Hülfe einen genaueren Werth von γ, der γ_2 genannt werden soll. Wird dieser Werth zur Berechnung des Korrektionsgliedes $q \sqrt{2 d \gamma_2}$ verwendet, und mit diesem ein dritter Werth von γ berechnet, so findet man meist γ_3 schon innerhalb der Fehlergrenze mit γ_2 gleich. Ist dies noch nicht der Fall, so wird die Annäherungsrechnung in gleicher Art fortgesetzt, bis das Ziel erreicht wird.

Ueber die technische Ausführung der Abreissmethode findet man Angaben von Weinberg[1]). Recht zweckmässig erscheint der Apparat von Worthington[2]), welcher aus einem spiralförmig aufgerollten Platinstreifen besteht, doch liegen über die Genauigkeit der zu erhaltenden Resultate keine Angaben vor.

Die Tropfenmethode beruht auf der Thatsache, dass ein an einer horizontalen Kreisfläche gebildeter Tropfen abreisst, wenn sein Gewicht gleich dem Produkt aus der Oberflächenspannung und dem Umfang der Tropfenbasis geworden ist. Benutzt man stets dieselbe Abreissfläche, so ist das Gewicht des Tropfens der Oberflächenspannung proportional.

Das Verfahren hat den Vorzug grosser Bequemlichkeit, leidet aber an dem wesentlichen Mangel, dass niemals der ganze Tropfen abfällt, sondern stets eine Flüssigkeitsmenge an der Abtropffläche hängen bleibt, deren Betrag von der Flächengrösse und der Ober-

---

1) Ztschr. f. ph. Ch. 10, 39, 1892. Vgl. dazu Lohnstein, ebenda 10, 504, 1892.

2) Phil. Mag 19, 43. 1885.

flächenspannung abhängig ist. Wenn man also das Tropfengewicht durch Auffangen und Wägen der abgefallenen Tropfen bestimmen will, so erhält man stets zu kleine Werthe, und da der hängenbleibende Antheil dem Gesammtgewicht nicht proportional ist, so sind die Werthe auch kein relatives Mass der Oberflächenspannung. Um zu richtigen Werthen zu gelangen, muss man nicht das Gewicht des abgefallenen, sondern das des hängenden Tropfens bestimmen, was beispielsweise auf folgende Art geschehen kann.

In einem kleinen Stehkölbchen ist ein Kapillarrohr mittelst eines nicht luftdicht schliessenden Stopfens befestigt. Man tarirt das Kölbchen, nachdem man etwas von der zu untersuchenden Flüssigkeit hineingebracht, und die Kapillare völlig mit derselben angefüllt hat. Dann lässt man die Flüssigkeit aus einem fein ausgezogenen Rohr langsam am oberen Ende der Kapillare zufliessen, wobei das Kölbchen erschütterungsfrei stehen muss, und entfernt das Zuflussrohr in dem Augenblicke, wo der Tropfen abfällt, worauf man wieder wägt. Der Gewichtsunterschied giebt das Gewicht des hängenden Tropfens. Um den nächsten Versuch auszuführen, saugt man am oberen Ende der Kapillare mit Fliesspapier so viel von der Flüssigkeit ab, bis der Tropfenrest am unteren Ende völlig entfernt ist und sich eben die Flüssigkeit in die Kapillare zurückziehen will, und tarirt von neuem.

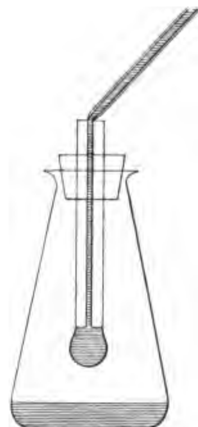


Fig. 120.

Ein Verfahren, welches recht genaue Resultate giebt, ist von Jäger[1]) mitgetheilt worden. Es beruht auf der Bildung von Luftblasen in einer Flüssigkeit. Lässt man nämlich aus dem eben abgeschnittenen Ende einer in die Flüssigkeit tauchenden Röhre sich eine Blase bilden, so nimmt die Krümmung der Grenzfläche erst zu, bis diese halbkugelförmig geworden ist, und darauf wieder ab. Nun ist der kapillare Druck p in einer kugelförmigen Blase gegeben durch $p = \frac{2\gamma}{r}$, wo r der Radius der Kugel ist. Es wird demnach bei langsam zunehmendem Druck zuerst die Blase sich vergrössern, der Krümmungsradius aber abnehmen. Bis sie halb kugelförmig geworden ist,

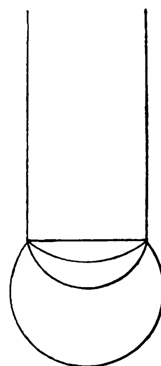


Fig. 121.

1) Wien. Ak. Ber. **100**, 245. 1891.

sind die Zustände stabil, sowie aber der Druck weiter gesteigert und die Blase etwas grösser geworden ist, nimmt der Radius wieder zu, der kapillare Gegendruck wird kleiner, und die Vergrösserung schreitet bei demselben Luftdruck unaufhaltsam weiter, bis sich die Blase ablöst und eine neue sich bildet. Bestimmt man diesen Grenzdruck, bei welchem die Blase instabil wird (wobei man den hydrostatischen Gegendruck, welcher der Tiefe des Eintauchens der Röhre entspricht, in Rechnung zu bringen hat), so ergiebt sich die Oberflächenspannung gleich

$$\gamma = \tfrac{1}{2} pr,$$

wo für r der Radius der (möglichst scharfrandigen) Oeffnung zu setzen ist.

Jäger wendet ein Differentialverfahren an, indem er zwei Röhren von ungleicher Weite in ein Becherglas mit der zu untersuchenden Flüssigkeit tauchen lässt. Die Röhren sind an einem senkrechten Stabe messbar zu verschieben. Man verbindet beide mit demselben Raum, in welchem der Druck erzeugt wird, und verstellt sie so lange, bis aus beiden gleichzeitig Luftblasen austreten. Alsdann ist das Produkt des Höhenunterschiedes beider Röhrenmündungen in das specifische Gewicht der Flüssigkeit proportional der Oberflächenspannung der letzteren und man erhält bei der Anwendung der gleichen Röhren in verschiedenen Flüssigkeiten relative Werthe der Oberflächenspannung.

Dreizehntes Kapitel.

Löslichkeit.

Allgemeines. Eine begrenzte Löslichkeit findet statt, wenn zwei homogene Körper sich zwar theilweise, nicht aber vollständig zu einem homogenen Gemisch, der Lösung, vereinigen können. Demgemäss giebt es hauptsächlich Löslichkeitswerthe für Gase in Flüssigkeiten und feste Körper in Flüssigkeiten. Feste Körper können auch Gase, Flüssigkeiten und feste Körper lösen, und „feste Lösungen" bilden, doch entziehen sich bisher solche meist der genauen Messung. Gase bilden mit Flüssigkeiten und festen Körpern gasförmige Lösungen von begrenzter Zusammensetzung; unter einander sind sie stets in allen Verhältnissen löslich. Demgemäss giebt es mit Rücksicht auf den Aggregatzustand acht Arten von gesättig-

ten Lösungen, indem von den neun möglichen Kombinationen nur die der Gase mit Gasen ausfällt.

Jede begrenzte Löslichkeit ist dadurch charakterisirt, dass sie ein Gleichgewicht zwischen mindestens zwei „Phasen", d. h. mechanisch von einander trennbaren Antheilen des Gebildes darstellt. Die praktische Herstellung gesättigter, d. h. im Gleichgewicht befindlicher Lösungen ist davon abhängig, dass man dieses Gleichgewicht durch möglichste Ausdehnung der Berührungsfläche zwischen den beiden heterogenen Bestandtheilen thunlichst erleichtert, und dass man dem Bestehen von Gebieten ungleicher Sättigung (welche zunächst nothwendig entstehen müssen, da die Auflösung nur an den Berührungsflächen erfolgt) durch mechanische Bewegung und Vermischung nach Möglichkeit entgegentritt. Feine Zertheilung und kräftige Vermischung sind also die Hauptregeln, die namentlich bei der Herstellung der wichtigsten Lösungen, der flüssigen, zu beachten sind. Zwar wirkt auch ohne mechanische Bewegung die Diffusion im Sinne der gleichförmigen Mischung, aber bei Flüssigkeiten mit einer ausserordentlichen Langsamkeit, welche häufig eine Ausdehnung der Versuchszeit auf Monate und Jahre bedingen würde, bis eine praktische Gleichförmigkeit erreicht wird; theoretisch tritt eine solche erst nach unendlich langer Zeit ein.

Für das Eintreten des Gleichgewichts- oder Sättigungszustandes hat man im Allgemeinen kein anderes Kriterium, als das der Analyse. Man bestimmt von Zeit zu Zeit den Gehalt der Lösung, und setzt die Bemühungen zur Erzeugung eines Sättigungszustandes so lange fort, bis mehrere in längeren Zwischenräumen gemachte Bestimmungen keine grösseren Abweichungen ergeben, als sie durch die analytischen Fehler bedingt werden. Von grossem Werth ist es, wenn man sich dem Sättigungszustande auch von der anderen Seite nähern kann, indem man durch ein passendes Verfahren (Erwärmung, Drucksteigerung u. dergl.) zunächst eine Lösung von grösserem Gehalt erzeugt, als dem Gleichgewicht entspricht, und sie dann in den Gleichgewichtszustand übergehen lässt. Erhält man von beiden Seiten her den gleichen Werth, so kann man sicher sein, dass ein wirkliches Gleichgewicht, und nicht etwa ein scheinbares, durch die grosse Langsamkeit, mit der der Endzustand erreicht wird, vorgetäuschtes Gleichgewicht vorliegt.

Flüssigkeiten in Gasen. Das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeiten und Gasen wird, was den gasförmigen Antheil anlangt, durch das Gesetz beherrscht, dass der Dampfdruck einer flüchtigen

Flüssigkeit in einem Gase ebenso gross ist, wie der im leeren Raum. Das Gas hat also nur die Bedeutung, dass es dem Dampf den entsprechenden Raum frei hält. In Folge dessen dienen Bestimmungen des Dampfdruckes von Flüssigkeiten in Gasen meist dazu, um letzteren selbst zu ermitteln; auf das Gas kommt es dabei zunächst nicht an.

Die Herstellung dieses Gleichgewichtes erfolgt bei Versuchen nach der „dynamischen" Methode mit grosser Schnelligkeit; einfaches Durchleiten des Gases in Blasen reicht in den meisten Fällen vollkommen aus. Nur in dem Falle, dass die Flüssigkeit selbst eine Lösung (z. B. eine wässerige Salzlösung) ist, muss man einige Sorgfalt darauf wenden, dass die Konzentrationsänderungen durch die Verdampfung möglichst unwirksam gemacht werden, was am besten durch die Anwendung zweier hinter einander geschalteter Sättigungsgefässe erreicht wird. In dem ersten nimmt das Gas den grössten Theil des Dampfes auf, wodurch sich die Flüssigkeit etwas konzentrirt; die geringen Dampfmengen, die dann noch dem zweiten Gefäss entzogen werden, können meist vernachlässigt werden. Soll dies nicht geschehen, so bestimmt man den Verlust des zweiten Gefässes, und berechnet die Konzentration in letzterem als arithmetisches Mittel der ursprünglichen und der schliesslichen Konzentration, wobei man gleichzeitig ersieht, ob die Korrektion von Belang ist, oder nicht.

Aehnliche Ueberlegungen sind zu machen, wenn die Flüssigkeit einigermassen flüchtig ist, und sich daher durch die Verdampfung abkühlt. Auch hier ist es am zweckmässigsten, durch Anwendung zweier Sättigungsgefässe eine vorläufige und eine endgültige Sättigung auszuführen.

Die Gewichtsbestimmung des fortgeführten Dampfes kann sowohl durch Wägung der Sättigungsgefässe, wie durch Aufnahme des Dampfes in passenden Absorptionsmitteln erfolgen. Welches von beiden Mitteln man anwendet, hängt von den vorliegenden Verhältnissen ab; im Allgemeinen ist das erstgenannte vorzuziehen

Die Natur des Gases hat wenig Bedeutung, falls man nur ein solches wählt, welches in der fraglichen Flüssigkeit möglichst wenig löslich ist. Denn der Dampfdruck jeder Flüssigkeit nimmt durch die Auflösung fremder Stoffe (gleichgültig welchen Aggregatzustandes) ab, wodurch Abweichungen vom wahren Dampfdruck bedingt werden. Doch lässt sich, wenn die Löslichkeit bekannt ist, der Einfluss nach den Gesetzen, von denen der Dampfdruck von

Lösungen abhängt (s. w. u.), berechnen; er ist bei Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck sehr geringfügig.

Wenn es im Uebrigen angeht, wird man daher für den Zweck atmosphärische Luft benutzen, die man vorher von Wasser und Kohlendioxyd befreit, indem man sie über Aetzkalistücke leitet. Bei Flüssigkeiten, welche durch den Sauerstoff der Luft verändert werden, wird man Wasserstoff anwenden. Da in letzterem Gase die Verdampfung schneller erfolgt, als in Luft, wird es auch in solchen Fällen zu wählen sein, wo besondere Schwierigkeiten in dieser Hinsicht vorliegen.

Bei der Ausführung solcher Bestimmungen kann man wie bei der unmittelbaren Messung von Dampfdrucken eine statische und eine dynamische Methode unterscheiden; die zweite hat auch hier den Vorzug. Der erforderliche Apparat setzt sich aus den Sättigungsgefässen und den zur Erzeugung und Messung des Gasstromes erforderlichen Theilen zusammen. Erstere werden zweckmässig in Gestalt der im Handel befindlichen Liebig'schen Kaliapparate angewendet. Man schaltet zwei derartige Apparate mittelst einer Gummiverbindung so hinter einander, dass die Enden der Glasröhren zusammenstossen. Denn Kautschuk ist eine für Wasser einigermassen durchlässige Substanz, und trockene Gase werden sehr erheblich feucht, mit Wasserdampf gesättigt, verlieren andererseits wieder einen Antheil Wasser, wenn man sie durch längere Kautschukschläuche leitet. Man mache es sich daher zur Regel, in allen derartigen Fällen die Gase so wenig als möglich mit Kautschuk in Berührung zu bringen, und stellt alle Leitungen aus Glasröhren her, die auf die angegebene Weise mit einander verbunden sind.

Die Kaliapparate werden so weit gefüllt, dass bei etwas schräger Stellung die drei unteren Kugeln zu zwei Dritteln Flüssigkeit enthalten, während in der oberen nur wenig vorhanden sein darf, wenn der Luftstrom durchstreicht. Man füllt sie von derselben Seite, von welcher die Luft kommt, so dass die dampfgesättigte Luft durch die trockene Röhre streicht.

Um die Temperatur konstant zu halten, setzt man die Kaliapparate in einen Thermostat.

Den erforderlichen Luftstrom bringt man auf verschiedene Weise hervor. Handelt es sich darum, das Volum der Luft gleichzeitig zu messen, so kann man je nach den Verhältnissen die Luft entweder durch Saugen oder Drücken befördern, und misst ihr

Volum nach dem Volum oder Gewicht des ausgelaufenen, resp. eingetretenen Wassers.

Um eine gleichförmige Geschwindigkeit zu erzielen, wendet man das Prinzip der Mariotte'schen Flasche an. Eine mehrfache Krümmung des Auslaufrohres dient, um auch nach dem Auslaufen einen Wasserverschluss zu sichern. Wesentlich ist ferner die Kenntniss der Temperatur und des Druckes der durchgetretenen Luft. Erstere misst man an einem im Inneren der Flasche angebrachten Thermometer, letzterer ist gleich dem Barometerstande minus dem der Temperatur entsprechenden Dampfdruck.

Die Röhre der Mariotte'schen Flasche dient gleichzeitig als Manometer, um den etwaigen Unterschied zwischen dem äusseren Luftdruck und dem inneren erkennen zu lassen. Ist die Temperatur des Aspirators von der der Sättigung verschieden, so reduzirt man das abgelesene Volum mittelst des Ausdehnungskoëffizienten der Gase auf letztere. Ferner muss, da im Aspirator über Wasser die Luft mit Feuchtigkeit gesättigt ist, das Volum durch Multiplikation mit $\frac{b-f}{b}$, wo b der Barometerstand, f der aus den Tabellen zu entnehmende Dampfdruck des Wassers ist, auf den trockenen Zustand der Luft reduzirt werden.

Man erhält auf diese Weise das Volum V trockener Luft, welchem sich bei der Temperatur t ein bestimmtes Gewicht w gesättigten Dampfes mitgetheilt hat, das man durch Wägung ermittelt hat. Will man daraus den Dampfdruck berechnen, so dient dazu die Gasgleichung $pv = Rt$; für R ist der Werth $84690 \frac{w}{M}$ zu setzen, während $v = V$, $T = 273 + t$ ist; wir haben demnach

$$p = 84690 \frac{w(273+t)}{MV} \left[\frac{g}{cm^2}\right] = 6229 \frac{w(273+t)}{MV} \text{ [cm Quecksilber].}$$

Die erste Gleichung giebt den Druck in g pro Quadratcentimeter. Will man ihn in cm Quecksilber haben, so ist der Werth mit 13.595 zu dividiren, woraus sich der Koëffizient der zweiten Gleichung ergiebt.

Das statische Verfahren besteht in der Messung der Zunahme des Druckes oder Volumens, welche eine gemessene Menge Luft erfährt, wenn sie mit der fraglichen Flüssigkeit in Berührung kommt. Es giebt nur sehr schwierig zuverlässige Resultate, so dass es nicht eingehend beschrieben zu werden braucht. Gewöhnlich bringt man in den Gasraum ein mit der Flüssigkeit möglichst gefülltes zuge-

schmolzenes Kügelchen, welches man, nachdem Druck, Volum und Temperatur des reinen Gases gemessen worden sind, durch Erwärmung sprengt, worauf man nach Verlauf der erforderlichen Zeit die von der Form des Apparates abhängt, die drei Werthe von neuem misst. Reduzirt man die erste Messung auf das Volum und die Temperatur der zweiten, so giebt der Druckunterschied den gesuchten Dampfdruck. Man erhält sicherere Ergebnisse, wenn man durch eine zwischengeschaltete Temperaturerhöhung Uebersättigung hervorgebracht hatte, und dann abkühlt. Auf Lösungen ist das Verfahren nicht anzuwenden.

Feste Körper setzen sich mit Gasen in Bezug auf ihre Dämpfe nur langsam in's Gleichgewicht, so dass das dynamische Verfahren nur mit grosser Vorsicht, unter Anwendung eines sehr langsamen Gasstromes und unter Vorsorge für sehr ausgiebige Berührung mit dem Gase Anwendung finden kann. Hier wird man also vielfach zur statischen Methode greifen müssen.

In dem besonderen, ziemlich häufigen Falle, dass der vom festen Körper ausgesendete Dampf Wasserdampf ist (krystallwasserhaltige Salze u. dgl.) kann man mit Nutzen von den Methoden der Hygrometrie Gebrauch machen, indem man einen begrenzten Luftraum durch längere Berührung mit dem Stoffe auf den fraglichen Dampfgehalt bringt, und diesen entweder durch Bestimmung des Thaupunktes, oder besser durch Anbringung eines Haarhygrometers auf seine „relative Feuchtigkeit“ prüft. Es ist bei solchen Versuchen besondere Sorgfalt darauf zu wenden, dass nicht durch eingeschlossene Mutterlauge das angewendete Krystallpulver feucht ist, wodurch ein viel zu hoher Druck gefunden werden würde. Um dies zu vermeiden, lässt man am besten einen Theil des Salzes verwittern; die Gegenwart dieses Theils ändert den Dampfdruck der Krystalle nicht, wohl aber wird etwa vorhandenes überschüssiges Wasser davon aufgenommen.

Es ist noch zu beachten, dass unverletzte Krystalle meist einen viel geringeren Dampfdruck zeigen, als zerbrochene; vermuthlich werden auch die verschiedenen Krystallflächen Unterschiede aufweisen. Man erhält ein konstantes Maximum des Druckes, wenn man ein gröbliches Pulver zertrümmerter Krystalle anwendet.

Lösungen in Flüssigkeiten. Gase. Die Lösung von Gasen in Flüssigkeiten erfolgt proportional dem Drucke oder der Dichte der Gase, und man definirt daher die Löslichkeit am besten als das Verhältniss des Volums des aufgenommenen Gases zu dem der auf-

nehmenden Flüssigkeit. Ist ersteres v_g, letzteres v_f, so ist die Löslichkeit l

$$l = \frac{v_g}{v_f}.$$

Die Löslichkeit l ist eine Funktion der Temperatur, indem sie mit steigender Temperatur abnimmt, aber keine des Druckes, wenigstens innerhalb des Gültigkeitsbereichs der Gasgesetze. Sie hängt im Uebrigen von der Natur des Gases wie von der der Flüssigkeit ab und kann zur Charakteristik beider dienen.

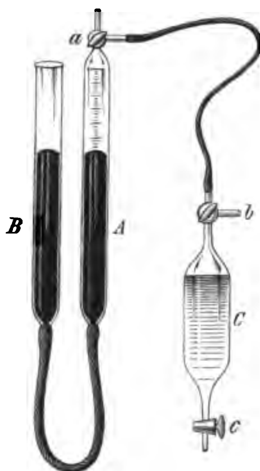


Fig. 122.

Zur Messung der Löslichkeit von Gasen sind verschiedene Apparate angegeben worden, von denen der Fig. 122 gezeichnete nicht nur bequemer und genauer in der Anwendung ist, als die anderen, sondern auch den Vorzug besitzt, dass die Flüssigkeit nicht mit Quecksilber in Berührung kommt.

Die kalibrirte Messröhre A mit Niveaurohr B hat oben einen Dreiweghahn, durch den sie einerseits mit der Gasquelle, andererseits mit einer biegsamen Kapillare, die in den meisten Fällen aus Blei bestehen kann, verbunden ist. An die Kapillare wird das Absorptionsgefäss C gesetzt, welches oben gleichfalls einen Dreiweghahn, unten einen gewöhnlichen Hahn mit kapillar ausgezogener Spitze trägt. Das Absorptionsgefäss wird mit der gasfreien Flüssigkeit völlig gefüllt.

Um eine Bestimmung auszuführen, wird die Messröhre ganz mit der Sperrflüssigkeit (Quecksilber, in gewissen Fällen Wasser) gefüllt, dann wird die Gasquelle oben angebracht, und zunächst durch passende Stellung der Dreiweghähne die biegsame Kapillare mit dem Gas durch Verdrängen gefüllt. Dann schliesst man den Dreiweghahn an dem Absorptionsgefäss völlig, und stellt den am Messrohr so, dass das Gas in dieses treten kann. Durch ein Tröpfchen Wasser in letzterem sorgt man dafür, dass es mit Wasserdampf gesättigt ist. Nach einiger Zeit wird Volum, Temperatur und Barometerstand abgelesen, worauf man die Hähne so stellt, dass der Gasinhalt der Röhre mit dem Absorptionsgefäss in Verbindung steht. Unter Hebung des Niveaurohres öffnet man den unteren Hahn des Absorptionsgefässes und lässt von dem Inhalt eine mittelst

eines Messkölbchens genau bestimmte Menge (etwa 20 ccm) austreten. Nun wird der untere Hahn geschlossen und unter regelmässigem Schütteln die Absorption bewerkstelligt. Man folgt mit dem Niveaurohr der Volumverminderung im Messrohr, bis auch bei andauerndem Schütteln das Volum sich nicht mehr vermindert. Ist V das Volum des Absorptionsgefässes, V_0 das der abgelassenen Flüssigkeit, v_1 das ursprüngliche und v_2 das schliessliche Volum des Gases, so ist die Löslichkeit gegeben durch

$$l = \frac{v_1 - v_2 + V_0}{V - V_0}$$

Hierbei ist vorausgesetzt, dass Temperatur und Barometerstand sich während des Versuches nicht geändert haben, sowie dass die Temperatur im Absorptionsgefäss die gleiche wie im Messrohr gewesen ist.

Ist die letztere Bedingung nicht erfüllt, wie das im Allgemeinen der Fall sein wird, wenn man die Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen zu messen beabsichtigt, wobei nur das Absorptionsgefäss die gewünschten Temperaturen zu haben braucht, so kann das an die Stelle der abgelassenen Flüssigkeit getretene Gasvolum nicht einfach gleich V_0 gesetzt und von $v_1 - v_2$ abgezogen werden, sondern man muss das im Absorptionsgefäss vorhandene Gasvolum V_0 auf die im Messrohr vorhandenen Bedingungen reduziren, um es dort in Abzug zu bringen. Man erhält den fraglichen Werth v durch Multiplikation von V_0 mit $\frac{p}{p'} \cdot \frac{T'}{T}$, wo $p\,T$ sich auf das Absorptionsgefäss, $p'\,T'$ auf die Messröhre beziehen. Für p und p' ist der Barometerstand b vermindert um den Dampfdruck f des Wassers (resp. der Absorptionsflüssigkeit) zu setzen, T und T' sind Celsiustemperaturen $+ 273$, so dass die Formel lautet

$$l = \frac{v_1 - v_2 + V_0 \frac{b-f}{b'-f'} \cdot \frac{273 + t'}{273 + t}}{V - V_0}.$$

Um nach dieser Methode die grösstmögliche Genauigkeit zu erzielen, muss man die Messröhre und das Absorptionsgefäss sachgemäss wählen. Bei Gasen, die nur wenig absorbirt werden, wie Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff wird man ein schmales Messrohr und ein grosses Absorptionsgefäss nehmen, bei Kohlendioxyd, Stickoxydul und ähnlichen Gasen umgekehrt. Die Löslichkeit der ersteren ist rund 0.02, die der letzteren annähernd 1.0.

Die Herstellung gasfreier Flüssigkeiten ist eine nicht ganz leichte Arbeit. Man verbindet den Kochkolben *k* (Fig. 123) durch einen dickwandigen Gummischlauch mit übergeschobenem Schraubenquetschhahn unter Zwischenschaltung eines Rückflusskühlers mit einer Wasserluftpumpe und kocht unter vermindertem Drucke so lange aus, bis sich beim Schütteln das metallische Klappern hören lässt, welches für gasfreie Flüssigkeiten charakteristisch ist. Alsdann wird der Hahn geschlossen, der Kühler abgelöst, und an seine Stelle das zu füllende Absorptionsgefäss gebracht. Nachdem dieses so vollständig wie möglich leer gepumpt ist, wird der Hahn zum Kochkolben geöffnet, und die Flüssigkeit durch Höherstellen oder schwaches Erwärmen des Kolbens in das Absorptionsgefäss getrieben, worauf dieses geschlossen wird.

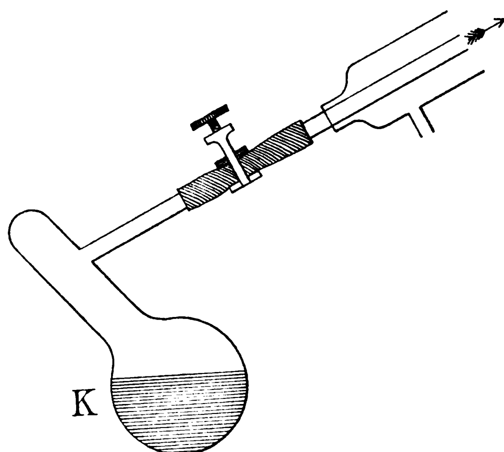


Fig. 123.

Chemische Methoden. In allen Fällen, wo es einfache und genaue analytische Methoden giebt, kann man gelöste Gasmengen dadurch bestimmen, dass man mittelst längeren Schüttelns oder Durchleitens die Flüssigkeit mit dem Gase sättigt, und dann in einem gemessenen Theile derselben den Gehalt bestimmt. Solche Methoden sind bei Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, allenfalls auch bei Sauerstoff anwendbar. Soll die Sättigung unter geringerem Druck, als dem der Atmosphäre erfolgen, so benutzt man Gasgemenge, in welchen man den Partialdruck des fraglichen Gases so klein wie man will machen kann. Allerdings ist es nicht leicht, die erforderlichen grösseren Gasmengen von gleichförmiger Zusammensetzung in Betrieb zu setzen, da durch das anzuwendende Sperrwasser sehr leicht Aenderungen im Mengenverhältniss eintreten.

Flüssigkeiten in Flüssigkeiten. Im Falle begrenzter Löslichkeit bilden sich beim Durchschütteln zweier Flüssigkeiten stets zwei Lösungen, eine der Flüssigkeit A in B, die andere der

Flüssigkeit *B* in *A*. Diese Lösungen haben bei gegebener Temperatur eine von dem Verhältniss beider Flüssigkeiten unabhängige Zusammensetzung, die erst dann veränderlich wird, wenn eine der Flüssigkeiten in so geringer Menge vorhanden ist, dass sie sich vollständig in der anderen auflösen kann. Dies tritt ein, wenn das Verhältniss beider Flüssigkeitsmengen kleiner ist, als das in der gesättigten Lösung.

Die Herstellung solcher Lösungen ist eine leichte, da bei der Möglichkeit, zwei Flüssigkeiten durch Schütteln auf das innigste zu mischen, die gegenseitige Lösung sehr bald bis zur Sättigung gebracht werden kann. Schwieriger pflegt die Analyse zu sein, und deshalb ist es zweckmässig, synthetisch zu verfahren, indem man zu einer gewogenen Menge der Flüssigkeit *A* solange von *B* setzt, bis eine klare Lösung erreicht ist; in entsprechender Weise bestimmt man den anderen Sättigungszustand.

Da die Zusammensetzung der gesättigten Lösung von der Temperatur in hohem Masse abhängig zu sein pflegt, kann man auch so verfahren, dass man gewogene Mengen beider Flüssigkeiten in ein Rohr einschmilzt, durch passende Temperaturänderung eine homogene Lösung erzeugt, und nun die Temperatur aufsucht, bei welcher eben Trübung eintritt. Letztere Erscheinung lässt sich meist schärfer beobachten, als die völlige Aufhellung. Durch die Bestimmung einer Reihe zusammengehöriger Temperaturen und Zusammensetzungen erhält man die Punkte einer entsprechenden Kurve, aus der sich die Zwischenwerthe entnehmen lassen.

Feste Körper in Flüssigkeiten. Der häufigst untersuchte Fall ist der der Löslichkeit fester Körper in Flüssigkeiten. Hier pflegt die Erreichung eines Sättigungszustandes längere Zeit zu erfordern, insbesondere weil, wenn man ein Pulver des festen Körpers mit dem Lösungsmittel zusammenbringt, die feinsten Theilchen, welche die meiste Oberfläche bieten, vor den anderen aufgelöst werden, und zum Schluss, wo wegen der nahezu vollständigen Sättigung ohnedies die weitere Lösung immer langsamer erfolgt, nur gröbere Körnchen mit relativ geringer Oberfläche vorhanden sind. Man muss es sich daher zur Regel machen, in die fast gesättigte Lösung nochmals möglichst fein geriebenes Material zu bringen, um die Sättigung zu vollenden. Am besten lässt man etwas von der Substanz mit einigen Tropfen des Lösungsmittels zusammenreiben, und von dem bis zur salbenartigen Beschaffenheit gebrachten Gemenge so viel in die fast gesättigte Lösung eintragen, bis eine trübe, erst nach längerem Stehen sich klärende Flüssigkeit entstanden ist.

Da die Löslichkeit in hohem Masse von der Temperatur abhängig ist, so muss während der stets längere Zeit dauernden Sättigung ein Thermostat angewendet werden. Vortheilhaft ist es dabei, die Flaschen mit der Lösung in Bewegung zu halten, um die Sättigung zu beschleunigen. Eine Vorrichtung, um dies zu erreichen nebst Thermostat, ist nach Noyes (Ztschr. f. ph. Ch. 9, 606) beistehend in Fig. 124 dargestellt, eine andere, für kleinere Gefässe geeignete, nach Schröder Ztschr. f. ph. Ch. 11, 454) in Fig. 125. Beide Einrichtungen sind ohne Weiteres verständlich. Die Gläser mit den Lösungen werden

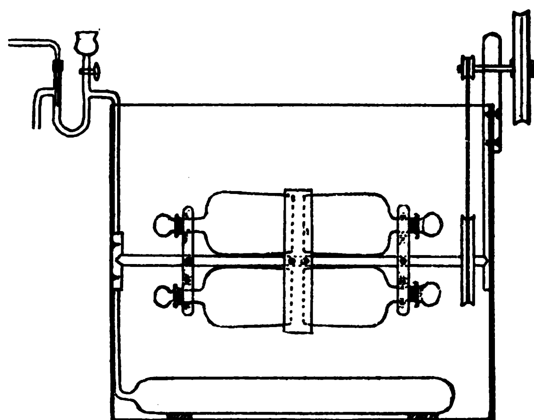


Fig. 124.

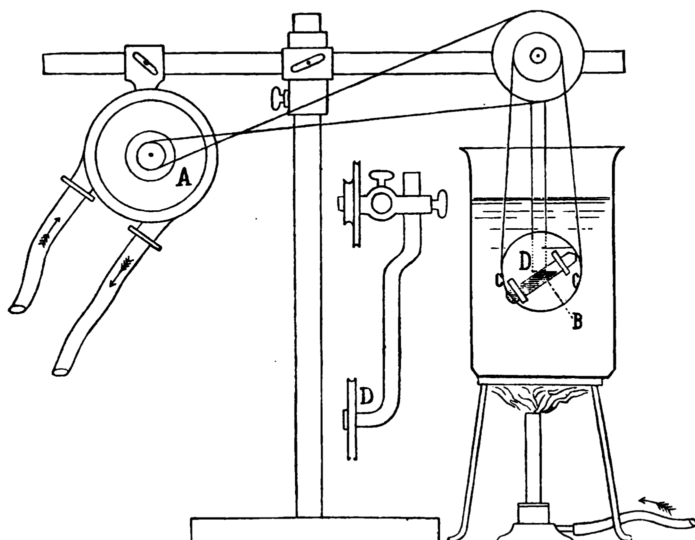


Fig. 125.

am besten durch Kautschukstopfen verschlossen, welche sicherer wasserdicht halten als eingeschliffene Glasstopfen.

Die Massnahmen zur Sicherung der Sättigung sind um so nothwendiger, je niedriger die Temperatur ist, weil die Geschwindig-

keit des Lösungs- und Sättigungsvorganges sehr schnell mit steigender Temperatur wächst, mit sinkender abnimmt. Daher genügt bei Temperaturen über 40^0 oder 50^0 meist ein relativ kurzes, bis einstündiges Bewegen im Schüttelapparate.

Nach erreichter Sättigung lässt man bei konstant erhaltener Temperatur absitzen, und entnimmt dem klaren Antheil mittelst einer Pipette die zur Analyse erforderlichen Mengen. Einige Schwierigkeiten hat man bei höherer Temperatur, Flüssigkeitsverlust durch Verdampfen, zu vermeiden. Man erreicht dies durch die von Landolt angegebene Pipette, Fig. 126, oder die nach demselben Grundgedanken gebildete einfachere Form, Fig. 127. Die Pipette wird tarirt, nach dem Ansaugen wieder gewogen, worauf schliesslich der Inhalt zur Analyse, nöthigenfalls unter Erwärmen und Nachspülen, herausgenommen wird.

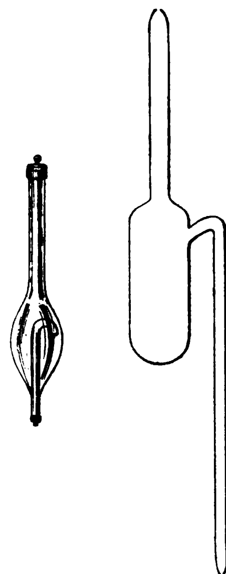


Fig. 126. Fig. 127.

In allen Fällen, wo man durch Verdampfen des Lösungsmittels einen gut definirten Rückstand erhält, kann man die Analyse durch die Rückstandsbestimmung ausführen. Handelt es sich um organische Stoffe in leicht flüchtigen Lösungsmitteln, so verdampft man in tarirten Gefässen, am besten in weitmündigen Wägegläsern mit Stopfen, unter gelinder Erwärmung und in gutem Luftzuge; die Entfernung der letzten Antheile des Lösungsmitttels ist indessen oft nur schwierig zu erreichen. Salze, die höhere Temperatur vertragen, in wässeriger Lösung werden am besten in beiderseits weit ausgezogenen Röhren aus Kaliglas (Enten) von der Form, wie sie in Fig. 128 dargestellt ist, eingedampft. Da es sich gewöhnlich um eine grössere Anzahl gleichartiger Analysen handelt, stellt man aus einer mit feinen Brennlöchern versehenen, einerseits verschlossenen

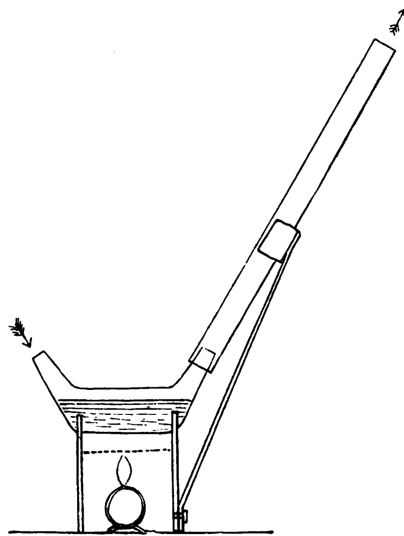


Fig. 128.

messingenen Röhre und einem länglichen Kasten aus Blech mit Einlagen von Drahtnetz einen kleinen Ofen zusammen, dessen Längsseiten man mit Einschnitten für die „Enten“ versieht. Diese werden einerseits mit einer lose übergeschobenen Zugröhre versehen, wodurch die Verdampfung sehr beschleunigt wird; in die Fuge zwischen der Ente und ihrem Zugrohr klemmt man ein Streifchen Filtrirpapier, um das verdichtete Wasser zu entfernen. Die Flammen werden so niedrig gehalten, dass kein Sieden eintritt. Nachdem alle sichtbare Flüssigkeit verdampft ist, erhitzt man stärker, wobei die Form der „Enten“ jedem Verlust durch Verspritzen, welches fast regelmässig eintritt, erfolgreich vorbeugt. Hat man die Enten vorher mit Wasserdampf ausgekocht, so behalten sie ihr Gewicht während des Gebrauches innerhalb einiger Zehntelmilligramme bei.

Salze, welche beim Trocknen leicht zersetzt werden, wie Chlormagnesium und dergleichen, werden besser analytisch bestimmt; Chloride beispielsweise durch Titriren mit Zehntel-Silberlösung.

Ferner lassen sich in dem vorliegenden Falle, wo es sich um reine Lösungen handelt, physikalische Methoden der Analyse mit grossem Vortheile anwenden. So kann man beispielsweise für eine Reihe verdünnter Lösungen des zu untersuchenden Stoffes die Beziehung zwischen Gehalt und specifischem Gewicht an synthetisch hergestellten Lösungen ermitteln, die gesättigte Lösung durch Zusatz gewogener Wassermengen in das Gebiet jener Konzentrationen bringen, und durch Bestimmung des specifischen Gewichts derselben unter Benutzung einer aus den synthetischen Versuchen abgeleiteten Interpolationskurve den Gehalt der verdünnten, und somit auch der konzentrirten Lösung ermitteln. Ein solches Verfahren wird namentlich dann empfehlenswerth sein, wenn eine grosse Anzahl von Bestimmungen desselben Stoffes auszuführen ist.

Eine besonders elegante Gestalt gewinnt diese Methode der Gehaltsbestimmung unter Anwendung des versenkten Schwimmers. (S. 114.) Man stellt sich einen solchen von passendem specifischen Gewicht her, bringt in ein Glas eine gewogene Menge des Salzes und fügt Wasser zu, bis der Schwimmer schwebt. Eine Wägung des Glases giebt den entsprechenden Gehalt.

Die zu untersuchende Lösung wird dann in das trockene Glas gebracht, der Schwimmer hinein gethan und nun wieder Wasser zugefügt, bis das Schweben eintritt. Das Gewicht der gesammten Lösung, multiplizirt mit der ein für allemal ermittelten Gehaltszahl ergiebt unmittelbar die Menge des vorhandenen Salzes. Der einzige Umstand,

welcher Vorsicht erfordert, ist die Einhaltung der gleichen Temperatur auf etwa 0.05 Grad.

Ebenso wie das specifische Gewicht lässt sich jede andere leicht und genau messbare Eigenschaft zur Gehaltsbestimmung benutzen. Bei sehr schwer löslichen Salzen wird insbesondere die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Nutzen sein, da sie weit geringere Salzmengen genau bestimmen lässt, als die unmittelbare Analyse oder auch die Messung des specifischen Gewichtes.

Auch hier kann man derart verfahren, dass man für einen bestimmten Gehalt die Leitfähigkeit misst, und dann die gegebene Lösung soweit verdünnt, bis dieselbe Leitfähigkeit erreicht ist. Hängt man die Elektroden des Arrhenius'schen Apparates (s. w. u.) in ein grösseres Becherglas, so kann man in diesem leicht die Verdünnung bis zu der bestimmten Leitfähigkeit vornehmen. Die Rechnung bleibt dieselbe wie beim versenkten Schwimmer. Auf die Temperatur muss man gleichfalls sorgsam Acht geben, da die Leitfähigkeit sich für jeden Grad um rund 2 % ändert.

Die Ergebnisse von Löslichkeitsbestimmungen werden meist in Salzmengen auf 100 Theile Wasser tabellarisch und graphisch dargestellt. Zweckmässiger ist die Darstellung in Gramm-Molekulargewichten oder Molen auf ein Kilogramm Wasser, weil auf diese Weise die verschiedenen Salzen zugehörigen Kurven vergleichbarer werden. Dabei wird man gut thun, auch Stoffe mit Krystallwasser auf den wasserfreien Zustand zu berechnen, da der Krystallwassergehalt keine fest bestimmte Eigenschaft ist, sondern mit der Temperatur und anderen Umständen vielfach veränderlich erscheint.

Vierzehntes Kapitel.

Molekulargewichtsbestimmungen an Lösungen.

Allgemeines. Wenn man den Gehalt einer Lösung auf umkehrbare Weise ändert, so wird in Folge der Aenderung des osmotischen Druckes eine Arbeit geleistet, welche unter sonst gleichen Umständen für äquimolekulare Mengen gelöster Stoffe gleich gross ist. Auf diesem allgemeinen Satze beruhen sämmtliche Methoden der Molekulargewichtsbestimmungen an Lösungen; sie unterscheiden sich von einander nur durch die verschiedenen Arten, die Konzentration der Lösung zu ändern, und

beanspruchen dementsprechend verschiedene experimentelle Anordnungen. Von den sehr mannigfaltigen entsprechenden Methoden haben insbesondere zwei eine erhebliche praktische Bedeutung durch den Umstand erreicht, dass in Folge ihrer Ausbildung sie in handlicher und sicherer Weise auch von Ungeübten ausgeführt werden können; es ist dies die Bestimmung der Aenderung des Gefrierpunktes und der des Siedepunktes.

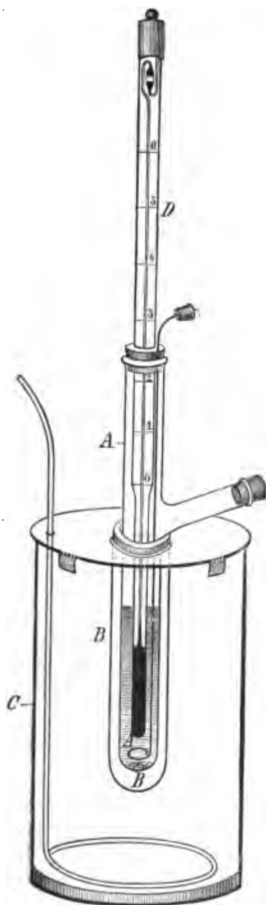


Fig. 129.

Methode der Gefrierpunktserniedrigung. Der für den Zweck meist benutzte Apparat von Beckmann[1]) (Ztschr. f. ph. Ch. **2**, 638) besteht aus einem starken Probirrohr *A* mit seitlichem Stutzen, welcher in einem etwa halb so langen, etwas weiteren Rohr *B* steckt, das als Luftmantel dient. Das Ganze ist an dem Deckel eines starkwandigen Glases befestigt, welches eine Temperatur von einigen Graden unter dem Schmelzpunkt des Lösungsmittels zu halten bestimmt ist, und in entsprechender Weise mit Wasser, Eis, Kältemischungen u. s. w. gefüllt wird. Auf das innere Rohr wird ein zweimal durchbohrter Stopfen gesetzt, der das Thermometer trägt und den Rührer leicht beweglich durchtreten lässt. Letzterer besteht aus einem gläsernen Stiel mit unten angeschmolzenem horizontalem Ring von starkem Platindraht. Das Thermometer ist von der S 141 beschriebenen Art und zweckmässig in Hundertstelgrade getheilt.

Die Bestimmung besteht darin, dass eine gewogene Menge des Lösungsmittels in das Rohr *A* gebracht wird, worauf man das Bad auf eine Temperatur von einigen Graden unter den Schmelzpunkt desselben regelt. Durch unmittelbares Eintauchen des Gefässes in das Bad, nach Entfernung aus dem Luftmantel, erniedrigt man die Temperatur bis zum beginnenden Erstarren des Lösungsmittels, reinigt das Gefäss von aussen, setzt es in den Luftmantel, der im Bade verblieben ist, lässt etwas

1) Von F. O. R. Götze, Glasbläser in Leipzig, in guter Ausführung geliefert.

unterkühlen und bringt den Rührer in lebhafte Bewegung. Dabei erstarrt ein Theil der unterkalteten Flüssigkeit, das Thermometer steigt etwas und bleibt dann dauernd stehen. Ist das Lösungsmittel einheitlich, so bleibt diese Temperatur konstant und stellt den wahren Schmelz- oder Erstarrungspunkt der Substanz dar; anderenfalls fällt die Temperatur langsam in dem Masse, als die Erstarrung fortschreitet.

Das Versuchsgefäss wird nun herausgenommen, der zu untersuchende Körper in bestimmter Menge zugefügt und durch Rühren gelöst, wobei man gleichzeitig das Eis bis auf einen geringen Rest schmelzen lässt. Dann wird das Gefäss wieder in den Luftmantel gebracht, der Inhalt überkaltet und durch Rühren zum Erstarren gebracht. Man sieht das Thermometer steigen, einige Zeit konstant bleiben, und dann langsam in dem Masse, wie das Erstarren fortschreitet, sinken. Die höchste abgelesene Temperatur ist die richtige.

Bei der Ausführung sind folgende Einzelheiten zu beachten. Zunächst wird die Quecksilbermenge des Beckmann'schen Thermometers regulirt, indem man es auf die S. 141 beschriebene Weise mit Hilfe eines anderen Thermometers um 1—2 Grad über den Schmelzpunkt des Lösungsmittels erwärmt, durch einen kurzen Ruck den Quecksilberfaden abtrennt, und sich dann überzeugt, dass beim Schmelzpunkt der Faden in den oberen Theilen der Skala endet; nöthigenfalls wird die Einstellung wiederholt.

Zum Zusammensetzen des Apparates sind sorgfältig bearbeitete Korkstopfen gut anwendbar. Man tarirt das mit Thermometer, Rührer und Stopfen versehene, in einen Träger, etwa ein grosses Becherglas gestellte Gefäss, bringt Lösungsmittel nach Augenmass hinein (zweckmässig sind einige Marken am Rohr, welche die gewöhnlich gebrauchten Mengen der häufigsten Lösungsmittel, Eisessig und Benzol angeben) und wägt wieder. Da man rund 15 oder 20 g Lösungsmittel anwenden wird, so genügt eine gewöhnliche, auf 0.02 g empfindliche Tarirwaage, um das Gewicht auf 0.1 % zu bestimmen.

Beim Erstarrenlassen hat man die Bildung zusammenhängender Eiskrusten an dem Boden des Gefässes zu vermeiden; am besten lässt man überkalten, und bringt dann durch Rühren Erstarrung hervor; unter solchen Bedingungen scheidet sich das Eis in der erforderlichen feinen Zertheilung aus. Lösungen lassen sich meist viel stärker überkalten, als das reine Lösungsmittel. Macht es Schwierigkeiten, die Eisabscheidung durch Umrühren hervorzurufen, oder ist beim Auflösen der Substanz alles Eis geschmolzen,

so dient zur Einleitung des Erstarrens der „Impfstift". (Beckmann, Ztschr. f. ph. Ch. 7, 324). Dieser besteht aus einer Röhre, an deren Ende etwas von dem erstarrten Lösungsmittel sich befindet; man bewahrt ihn in einem schmalen Probirröhrchen auf, durch dessen Korkverschluss er geschoben ist, und welches in dem äusseren Bade untergebracht ist. Um ihn anzuwenden, zieht man nach erfolgter Ueberkaltung den Rührer hoch, öffnet den seitlichen Stutzen des Gefässes *A* und berührt den Stiel des Rührers mit dem Impfstift, wodurch zunächst an diesem eine Krystallisation beginnt, die beim Senken und kräftigen Bethätigen des Rührers sich der gesammten Lösung mittheilt.

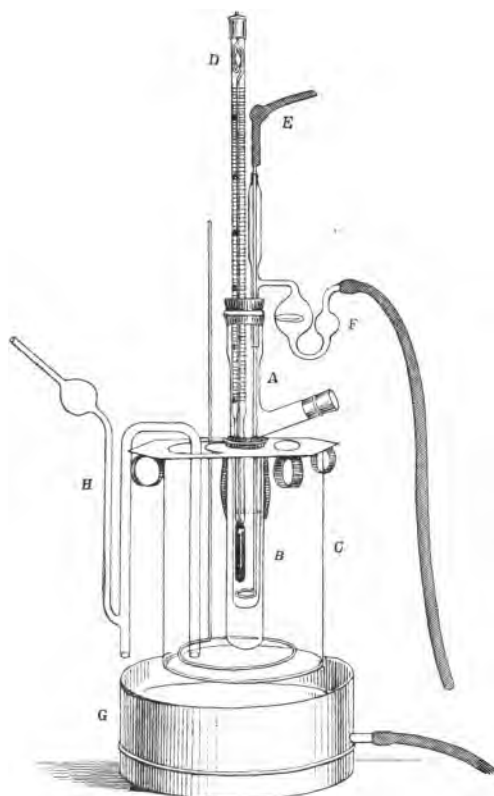


Fig. 130

Einzelne Lösungsmittel, namentlich Eisessig, sind sehr hygroskopisch, und ändern daher durch Spuren von Wasser, die sie während des Versuches aufnehmen, ihren Schmelzpunkt. Bei dem kleinen Molekulargewicht des Wassers haben auch kleine Mengen einen verhältnissmässig grossen Einfluss. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, hat Beckmann die Einrichtung Fig. 130 angegeben. Der Rührer ist durch eine erweiterte Röhre geführt, in welche während des ganzen Versuches trockene Luft geleitet wird, die oben zwischen dem Stiel des Rührers und der ihn umschliessenden Röhre entweicht. In dem Kugelapparat *F*, welcher seitlich an die Führungsröhre angesetzt ist, befinden sich einige Tropfen konzentrirter Schwefelsäure; ein Ueberspritzen wird durch das in der grösseren Kugel befindliche Querplättchen verhindert. Die Luft wird einem kleinen Wassergebläse entnommen, und mittelst eines Trockenthurmes vorgetrocknet. *E* ist ein Griff aus Gummi, *H* ein Heber zur bequemen Entfernung der

Bodenflüssigkeit, die Schale G, in welcher der Apparat bei der Arbeit steht, nimmt überlaufende Flüssigkeit auf.

Das Einbringen der Substanz erfolgt bei festen Körpern in Gestalt eines feinen Pulvers, welches in einem langen, schmalen Proberöhrchen enthalten ist, so dass man die Substanz direkt in die Röhre schütten kann, ohne dass etwas in den Stutzen fällt. Das Röhrchen ist vorher gewogen, und wird nach dem Versuch zurückgewogen. Flüssigkeiten werden in gebogene Pipetten von der Gestalt Fig. 131 gebracht; im Uebrigen wird ähnlich verfahren. Es ist stets vortheilhaft, mehrere Bestimmungen hinter einander auszuführen, indem man nach Beendigung der ersten Messung neue Substanz zufügt, und eine neue Messung macht.

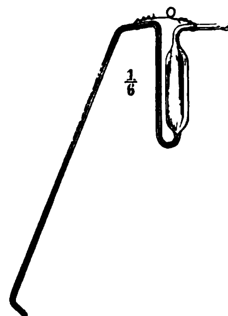


Fig. 131.

Die Berechnung der Versuche erfolgt nach der Formel

$$M = K \frac{s}{\varDelta L}$$

wo M das Molekulargewicht der gelösten Substanz, s ihr Gewicht in Grammen, L das Gewicht des Lösungsmittels in Grammen und $\varDelta$ die beobachtete Temperaturerniedrigung ist; K ist eine Konstante, die von der Natur des Lösungsmittels abhängt, und folgende Werthe hat

Wasser 1890
Eisessig 3880
Benzol 4900
Phenol 7500.

Genaueres Verfahren. Die vorstehend beschriebene Methode ist wesentlich mit Rücksicht auf die Praxis des Laboratoriums ausgearbeitet worden, für welche die Anwendung möglichst geringer Substanzmengen bei mässiger Genauigkeit der Ergebnisse wesentlich ist. Handelt es sich aber um die Erlangung grösstmöglicher Genauigkeit, so muss vor allen Dingen der Massstab stark vergrössert werden, und die in Arbeit zu nehmenden Mengen des Lösungsmittels sind zweckmässig nicht kleiner als 500 bis 1000 g. Gleichzeitig ist die Feinheit der Thermometerablesungen sachgemäss zu steigern[1]). Letzteres allein hat ohne gleichzeitige Vergrösserung

[1]) Von F. O. R. Götze in Leipzig habe ich ein in 0.001 - Grade getheiltes Thermometer erhalten, dessen Ausführung vortrefflich ist, und welches Temperaturbestimmungen auf 0.0001 gestattet.

der Flüssigkeitsmenge keinen Erfolg, da bei kleinen Mengen die Einstellung der Temperatur sehr unsicher wird.

Im Uebrigen bleibt das Verfahren im Wesentlichen dasselbe. Das gemessene oder gewogene Lösungsmittel wird in ein cylindrisches Glas von passender Grösse gebracht, das mit einem Deckel versehen ist, welcher das Thermometer trägt und den Rührer durchtreten lässt. Dieser wird zweckmässig nach dem früher (S. 143) angegebenen Modell hergestellt. Das Glas kommt in ein etwas weiteres und höheres Metallgefäss, den Luftmantel, zu stehen, welches seinerseits in ein weiteres, die Kältemischung, resp. das Bad enthaltendes Gefäss (zweckmässig ein cylindrischer Kessel von emaillirtem Eisenblech, wohl auch ein Holzbottich) gesetzt wird. Das äussere Gefäss wird gut mit Filz verpackt, um den Einfluss der äusseren Temperatur hintan zu halten; zu gleichem Zweck dienen Deckel für das mittlere und das äussere Gefäss. Fig. 132 stellt die Anordnung für den speziellen Fall wässeriger Lösungen dar.

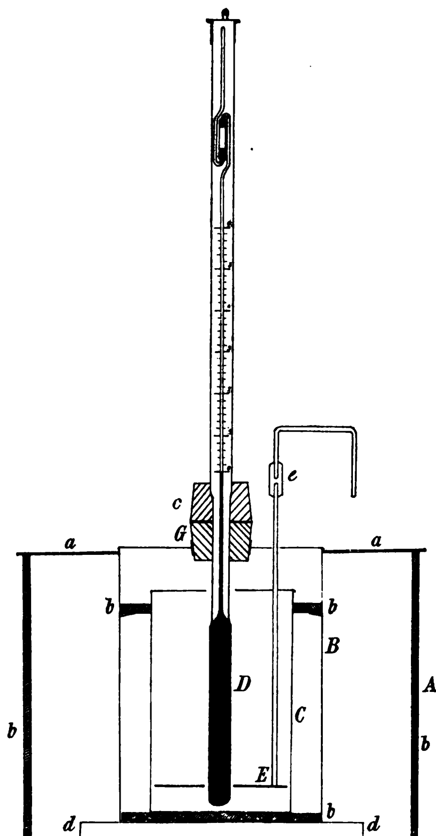


Fig. 132.

Die zu lösende Substanz wird, da es sich vorwiegend um sehr kleine Mengen handeln wird, am besten nicht unmittelbar gewogen, sondern in Gestalt einer konzentrirteren Lösung benutzt. Man beginnt damit, den Gefrierpunkt des Lösungsmittels zu bestimmen, ersetzt dann einen Theil davon durch die Lösung, worauf man wieder eine Gefrierpunktsbestimmung macht, und so fort.

Bei diesen genaueren Messungen darf man nicht unterlassen, auf die Aenderung des Gehaltes durch das Ausscheiden von Eis Rücksicht zu nehmen. Diese ist berechenbar, wenn man überkaltet und dann plötzlich erstarren lässt. Ist c die specifische Wärme der

Flüssigkeit, λ die Erstarrungswärme der Gewichtseinheit und ϑ die Ueberkaltung in Celsiusgraden, so ist der Bruchtheil r der Gesammtflüssigkeit, welcher bei der Aufhebung der Ueberkaltung erstarrt, gleich $r = \frac{c\vartheta}{\lambda}$. Für Wasser ist beispielsweise $c = 1$, $\lambda = 80$; für jeden Grad Ueberkaltung konzentrirt sich daher die nachbleibende Flüssigkeit um $\frac{1}{80} = 0.0125$ und statt des ursprünglichen Gehaltes p ist allgemein $p\left(1 + \frac{\vartheta c}{\lambda}\right)$ zu rechnen.

Die Siedemethode.

Ein zweites Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung beruht auf dem Satze, dass der Dampfdruck eines Lösungsmittels durch die Auflösung anderer Stoffe proportional dem Gehalt und für molekulare Mengen verschiedener Stoffe um gleiche Beträge herabgesetzt wird.

Angesichts der Schwierigkeiten, welche Dampfdruckbestimmungen nach der statischen Methode insbesondere bei Lösungen haben, ist bisher kein handliches und zuverlässiges Verfahren auf statischer Grundlage ausgebildet worden. Dagegen verdanken wir Beckmann ein auf der Messung der Siedepunktserhöhung begründetes dynamisches Verfahren.

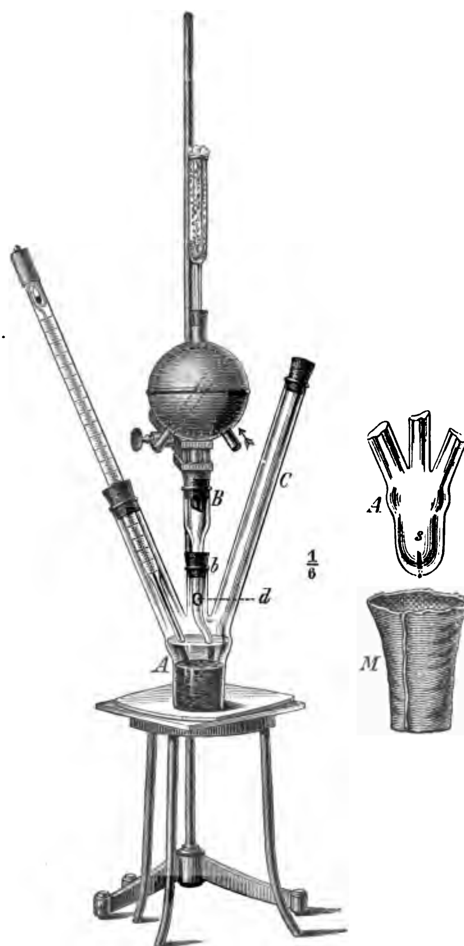


Fig. 133.

Der Apparat von Beckmann, Fig. 133, besteht aus einem dreihalsigen Kölbchen, welches zur Erzeugung regelmässigen Siedens zur Hälfte mit Glasperlen oder gereinigten Tarirgranaten gefüllt ist; auch kann am Boden eine „Siedeerleichterung“ in Gestalt eines kurzen Stückes von sehr dickem Platindraht angebracht sein. In

dem mittleren Hals wird ein Rückflusskühler mit Chlorcalciumrohr befestigt, in den kurzen Seitenhals kommt das Thermometer, der lange Seitenhals wird mit einem Stopfen verschlossen und dient zur Einführung der Substanz.

Man beginnt damit, das Siedegefäss mit den Glasperlen, aber ohne Thermometer auf 0.01 g zu tariren, bringt dann das Lösungsmittel hinein und bestimmt dessen Gewicht. Dann wird das Thermometer und der Kühler eingesetzt, wobei man Acht giebt, dass die aus dem Kühler zurückfliessende Flüssigkeit nicht in die unmittelbare Nähe des Thermometers gelangt, der Asbestmantel *M* über das Siedegefäss geschoben, das Ganze über einer Asbestplatte an dem Stativ befestigt, und die kleine Heizflamme so eingestellt, dass in zehn Sekunden durchschnittlich ein Tropfen aus dem Rückflusskühler fällt. Nachdem das Sieden etwa 40 Minuten gedauert hat, pflegt die Temperatur konstant geworden zu sein; vor der Ablesung ist es zweckmässig, das Thermometer durch leichtes Klopfen zu erschüttern, um die Trägheit des Quecksilberfadens zu überwinden. Nun wird die Substanz eingebracht, die Temperatur sinkt einige Zehntelgrade, um dann langsam zu steigen; nach 5 Minuten ist sie meist wieder konstant geworden und wird abgelesen. Ist noch Substanz zur Verfügung, so wird eine zweite und dritte Portion eingetragen.

Das Einbringen der Substanz geschieht bei festen Stoffen in Gestalt von kleinen, flachen Cylindern, die mittelst einer stählernen Presse hergestellt werden; durch die höhere Temperatur und die das

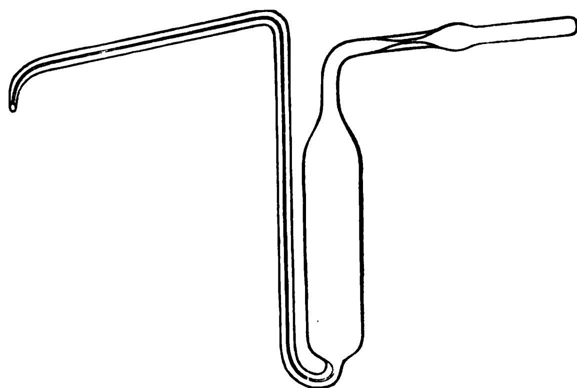


Fig. 134.

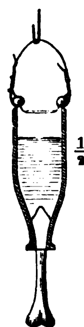


Fig. 135.

Sieden begleitende Bewegung wird die Auflösung sehr beschleunigt. Flüssigkeiten können mit der Pipette, Fig. 134, eingebracht werden; zähflüssige Substanzen kommen in das Ventileimerchen, Fig. 135.

Nach Beendigung des Versuches werden die Glasperlen in einem Extraktionsapparat von der Substanz befreit und getrocknet; das Lösungsmittel sowie der gelöste Stoff lassen sich durch Destillation meist wieder gebrauchsfähig machen.

Als Lösungsmittel ist Aether für die meisten Anwendungen zweckmässig; daneben kann Schwefelkohlenstoff, Benzol, Alkohol u. s. w. dienen. Wasser soll nur in besonderen Fällen angewendet werden.

In neuerer Zeit hat Beckmann (Ztschr. f. ph. Ch. **8**, 223) seinen Apparat dahin abgeändert, dass man mit geringeren Mengen Lösung und mit Lösungsmitteln von beliebigem Siedepunkte bis über 200° arbeiten kann. Die Aenderung besteht wesentlich in der Anwendung eines mit dem Lösungsmittel beschickten Dampfmantels, in welchen das ähnlich wie beim Gefrierapparat geformte Gefäss für die Lösung eingesetzt wird.

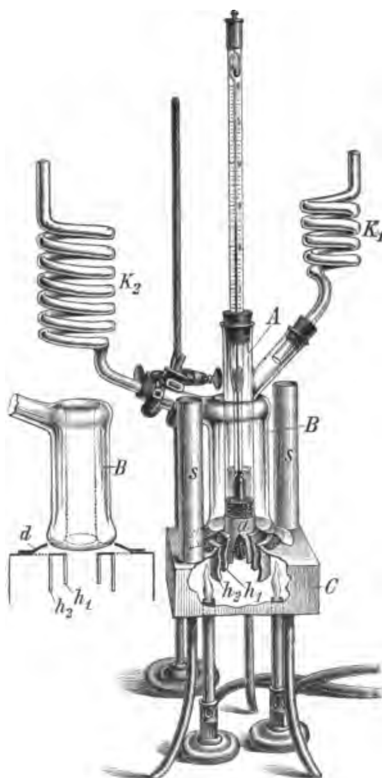


Fig. 136.

Der Apparat ist in Fig. 136 dargestellt. Das Siedegefäss *A* von der erwähnten Form hat im Boden die Siedeerleichterung und ist 3 bis 4 cm hoch mit Glasperlen gefüllt. Das Thermometer wird in dem oberen Theil befestigt, in den seitlichen Stutzen wird ein Kühler (in der Figur ist ein Luftkühler abgebildet) befestigt, dem nöthigenfalls ein kurzes Chlorcalciumrohr aufgesetzt wird. Das Siedegefäss wird in den Dampfmantel *B* gesetzt, der die Gestalt eines unten und oben ausgeweiteten Hohlcylinders hat und an seinem seitlichen Stutzen gleichfalls einen Kühler trägt. In den Dampfmantel kommt das Lösungsmittel nebst einigen Stückchen Speckstein oder Thonscherben. Das Ganze ist auf einem besonders geformten Heizkästchen aufgebaut, das aus Asbestpappe mit Hilfe von Wasserglas hergestellt wird, und dessen Gestalt aus der Zeichnung zu ersehen ist. Es dient dazu, die Wärme wesentlich dem

Dampfmantel zuzuführen; das Siedegefäss erhält (ausser beim Wasser, wo schwach geheizt werden muss) Wärme genug vom Dampfmantel. Bis 60° heizt man mit kleinen Spitzflammen, darüber hinaus mit Bunsenbrennern.

Die Substanz wird durch den Stutzen eingebracht, nachdem man den Kühler einen Augenblick entfernt hatte. Wendet man, was bei niedrig siedenden Lösungsmitteln nöthig ist, Liebig'sche Kühler an, (die sehr kurz, 10—12 cm lang) sein können, so wählt man K_1 so weit, dass man durch das Kühlrohr die Substanz hineinbringen kann; fällt sie auch nicht vollständig in das Siedegefäss, so wird sie doch durch das sich verdichtende Lösungsmittel bald hinuntergespült.

Die Lösung im Siedegefäss ist konzentrirter als nach der Wägung sich ergiebt, da ein Theil des Lösungsmittels während des Siedens theils als Dampf, theils im Kühler als herabrieselnde Flüssigkeit ausgetreten ist. Hierfür ist eine Korrektion von 0.2 g, bei Wasser 0.35 g, von dem Gewicht des Lösungsmittels in Abrechnung zu bringen.

Die Dampfmäntel aus Glas sind sehr dem Springen ausgesetzt, und es empfiehlt sich daher, namentlich für höher siedende Lösungsmittel einen Dampfmantel aus Kupfer zu benutzen. Ein Nachtheil wird durch dessen Undurchsichtigkeit nicht bedingt, da die Bewegungen des Thermometers genügende Auskunft über die Vorgänge im Innern des Siedegefässes geben.

Ueber eine andere Form des Siedeapparates, welcher ihr Erfinder grosse Vorzüge zuschreibt, siehe I. Sakurai (Journ. chem. Soc. 1892, S. 989). Ich habe noch keine Gelegenheit gehabt, das Verfahren zu erproben.

Die Berechnung der Versuche geschieht nach einer Formel, die der für die Gefrierpunktserniedrigung völlig analog ist; ist $\varDelta$ die Siedepunktserhöhung, δ die Menge der Substanz, L die des Lösungsmittel und M das gesuchte Molekulargewicht der Substanz, so ist

$$M = k \frac{s}{\varDelta L}.$$

Die Konstante k hat folgende Werthe:

Aethyläther	2110
Benzol	2670
Chloroform	3660
Schwefelkohlenstoff	2370

Essigsäure	2530
Aethylalkohol	1150
Aethylacetat	2610
Aceton	1670
Wasser	520
Aethylenbromid	6320
Anilin	3220
Phenol	3040.

Die Werthe ändern sich etwas mit dem Druck; sie gelten für mittleren Barometerstand.

Für mancherlei besondere Zwecke kann ein Verfahren dienen, welches nach meinen Angaben von J. Walker (Ztschr. **2**, 602) für wässerige Lösungen ausgearbeitet und später von Will und Bredig (Ber. **22**, 1084) in etwas abgeänderter Gestalt auf alkoholische Lösungen angewendet worden ist; es beruht auf der Messung des Dampfdruckverhältnisses zwischen der Lösung und dem reinen Lösungsmittel durch Verdampfen in einem Luftstrom.

Zwei Kaliapparate, welche die Lösung enthalten und einer mit reinem Wasser werden mit einander verbunden. Der letzte wird gewogen; ferner wird noch ein gewogenes *U*-Rohr, welches mit Schwefelsäure getränkten Bimstein enthält, vorgeschaltet. Man saugt einen Luftstrom durch den Apparat; dieser sättigt sich zuerst auf den Dampfdruck der Salzlösung, nimmt aus dem Wasser dann den zur vollständigen Sättigung fehlenden Antheil Dampf auf, und giebt sämmtlichen Dampf an die Schwefelsäure ab. Der Gewichtsverlust des Wassergefässes verhält sich dann zur Gewichtszunahme der Schwefelsäure, wie der Unterschied zwischen dem Dampfdruck der Lösung und des reinen Wassers zum letzteren.

Da diese Verhältnisszahl von der Temperatur in ziemlich weitem Umfange unabhängig ist, so braucht man nicht während der ganzen über 6—12 Stunden sich erstreckenden Versuchsdauer die Temperatur unveränderlich zu erhalten. Wohl aber müssen die Apparate zu jeder Zeit unter einander gleiche Temperatur haben. Man hat daher Sorge zu tragen, dass die Apparate keinen plötzlichen und einseitigen Temperatureinflüssen ausgesetzt werden, und umgiebt sie zu diesem Zweck mit Schutzwänden von schlechten Wärmeleitern oder setzt sie auch vollständig in ein grosses Wasserbad. Den erforderlichen langsamen und gleichförmigen Luftstrom erzeugt man nach S. 226.

Gasströme, Luftpumpen und Aehnliches. Einen beliebig lange dauernden Strom atmosphärischer Luft zum Trocknen

für Dampfdruckbestimmungen und dergleichen erzeugt man durch den beistehend abgebildeten kleinen Apparat, Fig. 137 (Kekulé).

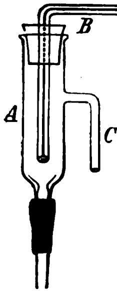


Fig. 137.

Durch das enge Glasrohr *B* wird Wasser zugeführt, so dass es in einzelnen Tropfen herabfällt; an das untere Ende der Pumpe *A* ist ein möglichst langes Fallrohr gesetzt, in welchem die Wassertropfen herabgleiten, indem sie ihr mehrfaches Volum Luft mitnehmen. Soll der Apparat lange Zeit ununterbrochen und gleichförmig wirken, so muss *B* mit einem Wassergefäss verbunden werden, in welchem durch ein Ueberlaufrohr eine konstante Druckhöhe erhalten wird. Man erhält dadurch bei *C* eine Saugwirkung. Je geringer der Unterdruck ist, der beansprucht wird, um so mehr Luft schafft die Pumpe; sie ist daher nur für geringe Druckverminderungen anzuwenden.

Will man sich derselben Pumpe zum Erzeugen von Druckluft (mit geringem Ueberdruck) bedienen, so lässt man sie bei *C* offen, und führt das unten aufgebogene Fallrohr *F* in ein Gefäss wie Fig. 138. In diesem scheiden sich Luft und Wasser, welche durch *F* zugeführt werden, erstere wird in der Glocke gesammelt, letzteres läuft über den Rand des Cylinders.

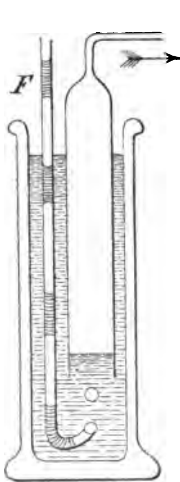
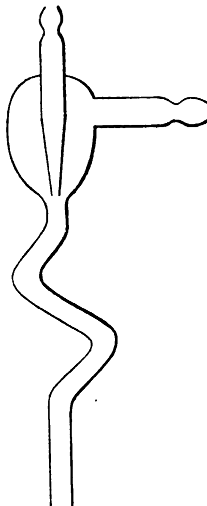


Fig. 138.


Fig. 139.

Handelt es sich um die Erzeugung grösserer Druckunterschiede so benutzt man die mit der Wasserleitung zu verbindenden Wasserluftpumpen, die aus Glas oder Messing gefertigt in den Handel kommen. Erstere sind wegen ihrer Durchsichtigkeit und Wohlfeilheit vorzuziehen; ihre Zerbrechlichkeit kommt bei dem geringen Preise wenig in Betracht. Sie werden in sehr verschiedenen Formen hergestellt; mit der in Fig. 139 gezeichneten habe ich gute Erfahrungen gemacht, ohne dass ich behaupten könnte, dass sie besser als alle anderen Formen sei. Die einzelnen Exemplare sind oft recht verschieden in der Wirkung; man sucht sich mit Hülfe eines Manometers aus einem kleinen Vorrath das beste aus.

Die Wasserluftpumpen werden mit Hülfe von Druckschlauch (Gummischlauch mit Einlage oder auch Hülle von Leinwand), den man mit besponnenem Kupferdraht festbindet, an den Wasserhahn befestigt und am unteren Ende mit einem 20 bis 30 cm langen Ansatz von weitem Schlauch und Glasrohr versehen. Es ist vortheilhaft, den hierzu bestimmten Hahn ziemlich hoch über dem Wasserbecken anbringen zu lassen; man kann dann das aus der Pumpe ausströmende Wasser noch wenn nöthig anderweit verwenden, und so wohl auch einen zweiten Wasserhahn für den gewöhnlichen Gebrauch ersparen.

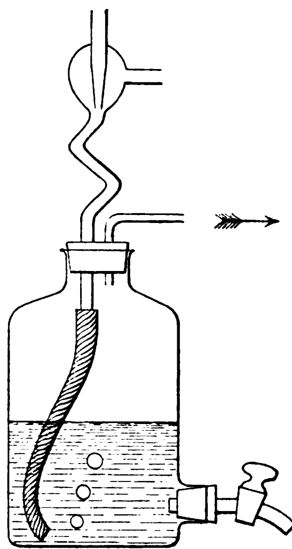


Fig. 140.

Setzt man das untere Ende der Wasserluftpumpe in eine am Boden tubulirte Flasche von 2 l oder mehr, an deren Tubus der Ausfluss des Wassers durch einen Hahn geregelt werden kann, so erhält man ein ziemlich wirksames Gebläse, Fig. 140. Man regelt den Ausflusshahn so, dass bei der Thätigkeit die Flasche etwa zu einem Drittel mit Wasser gefüllt bleibt.

Handelt es sich darum, den Druck eines Luftstromes konstant zu erhalten, so zweigt man von der Hauptleitung eine Nebenleitung zum Regulator ab. Dieser besteht, wenn es sich um Ueberdruck handelt, einfach aus einer Glasröhre, welche in einem mit Wasser gefüllten, oben offenen Standcylinder eingesenkt ist (Fig. 141). Der Ueberdruck wird durch die Tiefe *h* der Röhrenmündung unter der Wasseroberfläche bestimmt, indem jeder Ueberschuss an Gas durch das Rohr entweicht. Ist dagegen ein Unterdruck konstant zu halten, so benutzt man eine Mariott e'sche Flasche (Fig. 142), welche an die Leitung geschaltet ist. Wirkt die Pumpe zu stark, so tritt Luft durch die beiderseits offene Röhre ein und es erhält sich der konstante Unterdruck. Damit der Regulator

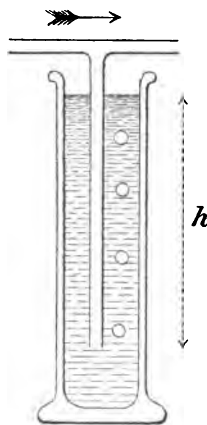


Fig. 141.

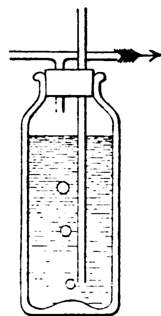


Fig. 142.

seinen Zweck erfüllt, macht man die Röhre ziemlich weit und regelt den Strom so, dass eine langsame Folge von Blasen auftritt.

Derartige Regelungen werden mit Hähnen bewirkt, die man in beliebiger Gestalt anwenden kann; am bequemsten sind Schraubenquetschhähne, wie sie in allen Apparatenhandlungen käuflich sind. Es ist im Allgemeinen nicht ganz leicht, eine einigermassen feine Regulirung mit einem solchen Hahn auszuführen, da gerade in der entscheidenden Stellung sehr geringe Bewegungen des Hahnes grosse Aenderungen des Widerstandes bewirken. Viel leichter gelingt die Regulirung, wenn man zwei Hähne hinter einander in die Leitung schaltet; der erste wird dazu benutzt, zuerst eine annähernde Einstellung zu bewirken, und der zweite gestattet dann mit viel grösserer Leichtigkeit, die endgültige Feinstellung zu erreichen.

Zur Druckregulirung anderer Gase, welche man nicht verlieren oder in die Luft austreten lassen will, dienen Vorrichtungen, welche nach demselben Prinzip eingerichtet sind, wie die Thermoregulatoren. Durch den Ueberdruck wird ein bewegliches Glied bethätigt, welches den Austritt des Gases um so mehr hemmt, je grösser der Ueberdruck ist. Hierzu dient entweder (Fig. 143) eine kleine schwimmende Glocke, auf welcher ein Kegel befestigt ist, der in die Ausflussöffnung tritt; im oberen Theil der Glocke ist eine Oeffnung *a* für den Durchtritt des Gases angebracht. Je grösser der Druck im Innern der Glocke ist, um so weiter tritt der Kegel *k* in die Ausflussöffnung ein, und hemmt entsprechend den Gasstrom. Man erhält solche Regulatoren, welche zur Regulirung von Leuchtgasströmen dienen, in den Handlungen für Gas- und Wasserleitungsanlagen; sie sind gewöhnlich auf eine bestimmte Zahl von Litern pro Stunde geaicht, und lassen sich nicht auf beliebige Mengen einstellen.

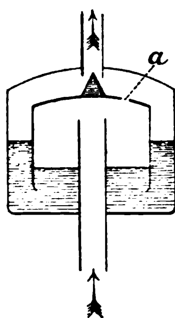


Fig. 143.

Nach gleichem Prinzip sind ähnliche „trockene" Regulatoren eingerichtet, welche statt der schwimmenden Glocke elastische Membranen enthalten, auf welche ein wechselnder Druck durch Gewichte oder Federn ausgeübt wird. Derartige Apparate sind gleichfalls insbesondere für Leuchtgas in Anwendung und in den entsprechenden Handlungen vorräthig. In meinem Laboratorium hat sich der Gasdruckregulator von Elster gut bewährt.

Eine Anzahl verschiedener Gase, wie Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickoxydul, Ammoniak, Chlor erhält man gegenwärtig in komprimirtem, resp. verflüssigtem Zustande

im Handel. Sie werden in metallenen (meist stählernen) Cylindern aufbewahrt und versendet. Beim Gebrauch muss der sehr starke Druck, unter dem sie stehen, entsprechend reduzirt werden; die dazu erforderlichen Hähne und Reduzirventile werden von den Händlern gleichfalls geliefert. Auch hier leistet die Hintereinanderschaltung mehrerer Hähne (S. 228) häufig sehr gute Dienste.

Fünfzehntes Kapitel.

Elektrische Messungen.

Allgemeines. Alle elektrischen Grössen lassen sich als Funktionen zweier Faktoren der elektrischen Energie ausdrücken, der Elektricitätsmenge und des Potentials, und alle elektrischen Messungen laufen in letzter Instanz auf die Bestimmung dieser Grössen hinaus. Doch ist es in vielen Fällen möglich, durch Messung anderer, abgeleiteter Grössen bequemer zum Ziele zu gelangen, und von diesen spielen die wichtigste Rolle die Stromstärke $= \frac{\text{Elektricitätsmenge}}{\text{Zeit}}$ und der Widerstand $= \frac{\text{Potential}}{\text{Stromstärke}}$ oder deren reciproker Werth, die Leitfähigkeit $= \frac{\text{Stromstärke}}{\text{Potential}} = \frac{\text{Elektricitätsmenge}}{\text{Potential} \times \text{Zeit}}$. Die Bedeutung dieser abgeleiteten Grössen liegt darin, dass die erstere, die Stromstärke, unmittelbarer Messung durch das vielseitigste elektrische Messinstrument, das Galvanometer, resp. die Tangentenbussole zugänglich ist, während von allen elektrischen Grössen Widerstände am leichtesten in vorgeschriebener Grösse hergestellt und aufbewahrt werden können.

Elektrische Einheiten. Die Einheiten der Faktoren der elektrischen Energie sind so gewählt, dass die Einheit der elektrischen Energie gleich 10^7 Erg. ist. Die theoretische Definition der Faktoren ist auf einem ziemlich umständlichen und nichts weniger als einwurfsfreien Wege bewerkstelligt worden; uns interessirt hier ausschliesslich das praktische Ergebniss. Darnach ist die Einheit der Elektricitätsmenge mittelst des Faraday'schen Gesetzes dahin definirt, dass eine solche mit 0.001118 g Silber oder einer äquivalenten Menge eines anderen Ions sich in Elektrolyten be-

wegt. Diese Einheit heisst ein Coulomb. Mit einem Aequivalentgewicht irgend eines Elektrolyts in Grammen wandern somit

$$\frac{107.938}{0.001118} = 96540 \text{ Coulomb.}$$

Die Einheit des Potentials ist so bestimmt, dass durch eine Quecksilbersäule von 1 qmm Querschnitt und 106.3 cm Länge bei 0^0 ein Coulomb in der Sekunde getrieben wird, wenn zwischen den Enden derselben ein Potentialunterschied gleich der Einheit besteht. Diese Einheit heisst ein Volt.

Erleidet ein Coulomb einen Potentialfall von einem Volt, so wird eine Energiemenge von 10^7 Erg. frei gemacht.

Die praktische Definition des Potentials beruht auf der Anwendung eines Normalelements. So hat das von Clark angegebene Element aus Zink, Zinksulfat, Merkurosulfat, Quecksilber zwischen seinen Elektroden einen Potentialunterschied von $1.434 - 0.001 (t - 15)$ Volt.

Eine sehr häufig zur Anwendung gelangende Grösse ist die Einheit des Widerstandes, das Ohm. Es wird praktisch, wie erwähnt, durch einen Quecksilberfaden vou 106.3 cm Länge und 1 qmm Querschnitt bei 0^0 definirt. Man erhält im Handel einzelne Widerstände, sowie ganze Widerstandssätze aus Neusilber oder anderen Legirungen, welche der Definition entsprechen. Auch prüft die physikalisch technische Reichsanstalt eingesandte Widerstände und bestimmt ihre Abweichungen von der Einheit.

Das Ohm ist naturgemäss von den beiden oben erwähnten Grössen, der Elektricitätsmenge und dem Potential abhängig Die angegebenen Zahlenbeziehungen sind das Ergebniss einer ganzen Reihe sorgfältiger Untersuchungen verschiedener Forscher.

Die Einheit der Stromstärke, das Amper, findet statt, wenn in der Sekunde ein Coulomb durch den Querschnitt geht, oder wenn an den Enden eines Widerstandes von 1 Ohm der Potentialunterschied von 1 Volt wirkt. Sie hat bisher keine bequem herstellbare und aufbewahrbare praktische Definition erfahren. Die naheliegende Beziehung auf eine Tangentenbussole von gegebenem Radius ist nicht durchführbar, da die Ablenkung der Magnetnadel ausser von der Stromstärke noch von der Stärke des magnetischen Feldes abhängt, in welchem die Nadel sich befindet. Dieses aber ist, soweit es vom Erdmagnetismus abhängt, örtlich und zeitlich veränderlich; im Laboratorium wirken dazu die überall vorhandenen

Eisenmassen in so unkontrolirbarer Weise mit, dass man sich hier mit relativen Bestimmungen begnügen muss.

Das Clark-Element. Die Herstellung von Normalelementen von bestimmter elektromotorischer Kraft ist gegenwärtig keine schwierige Aufgabe. Das Clark-Element ist am einfachsten folgendermassen herzurichten.

Ein Cylinderglas von 2 cm Weite und 6 cm Höhe wird in einen hölzernen Fuss mit zwei Klemmschrauben gesetzt. In das Glas kommt zunächst reines Quecksilber, darauf mit gesättigter Zinksulfatlösung angefeuchtetes Merkurosulfat, und darauf ein Brei aus Zinksulfatkrystallen mit gesättigter Lösung von Zinksulfat. In den Brei steckt man einen amalgamirten Zinkstab, der in einem paraffinirten Kork befestigt ist, und übergiesst den Kork, der bis unter den Rand des Gefässes eingedrückt wird, mit erwärmtem Marineleim oder einem Gemenge von Wachs und Harz. Von dem Zinkstab führt ein angelötheter Kupferdraht zu der einen Klemmschraube, ein Platindraht, der mit der anderen verbunden ist, wird mittelst einer durch den Kork gehenden Glasröhre zum Quecksilber geführt. Es ist gut, dem Merkurosulfat beim Verrühren mit dem Zinksulfat etwas Quecksilber zuzusetzen, um etwa vorhandenes Merkurisulfat zu reduziren. Beim Füllen gebe man Acht, dass der obere Theil des Glases sauber bleibt, da sonst ein Auskriechen des Zinksulfats schwer zu vermeiden ist; auch schützen einige Tropfen Paraffinöl, die man auf die Zinksulfatlösung giesst, wirksam gegen Verdunstung.

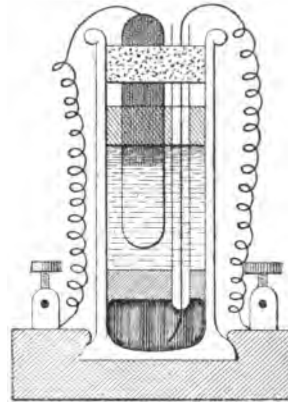


Fig. 144.

Auf die Beschaffenheit der Materialien ist die übliche Sorgfalt zu verwenden, doch haben geringe Verunreinigungen keinen merklichen Einfluss [1]. Der Zinksulfatbrei ist sehr dickflüssig zu wählen; mindestens zwei Drittel des Zinkstabes müssen von Krystallen des Salzes umgeben sein. Dann krystallisirt bald alles zu einer festen Masse zusammen, so dass das Element umgekehrt werden kann, ohne dass das Quecksilber seinen Platz verlässt. Den Zinkstab überzieht man bis auf 1 cm vom Ende mit geschmolzenem Siegellack.

[1] Kahle, Ztschr. f. Instrumentenk. **12**, 130. 1892.

Ein solches Element scheidet bei 15^0, durch einen Widerstand von $n \times 106 \frac{\text{cm}}{\text{mm}^2}$ Quecksilber geschlossen, in der Sekunde

$$1.4379 \times \frac{1}{n} \times 0.0011181 \text{ g}$$

Silber aus, hat also die auf das frühere „legale" Ohm von 106.0 cm bezogene elektromotorische Kraft von 1.438 Volt bei 15^0. Gegenwärtig gilt als richtigerer Werth das Ohm 106.3 cm Quecksilber; die Silberausscheidung durch diesen Widerstand ist daher um 0.3 % kleiner, und dementsprechend ist auch die elektromotorische Kraft kleiner zu rechnen. Der Temperaturkoëffizient beträgt — 0.0010 Volt. Daher ist die elektromotorische Kraft des Clark-Elements zu setzen

$$1 \text{ Cl} = 1.4336 - 0.0010 \, (t^0 - 15) \text{ Volt.}$$

Die von der Reichsanstalt empfohlenen Clark - Elemente sind etwas anders hergestellt. Sie bestehen aus einem *H*-förmigen Gefäss (das zuerst von Lord Rayleigh angewendet worden ist), auf dessen Boden einerseits Quecksilber, andererseits ein Amalgam aus 9 Theilen Quecksilber und 1 Theil Zink befindet. Das Zinkamalgam wird warm eingefüllt; es erstarrt beim Abkühlen. Das Quecksilber wird mit einem dicken Brei aus Merkurosulfat, Zinksulfat und Quecksilber, die mit gesättigter Zinksulfatlösung angerieben werden, überdeckt, über diesen und das Zinkamalgam kommen Zinksulfatkrystalle, worauf das Ganze mit gesättigter Zinksulfatlösung bis auf 1 oder 2 cm gefüllt wird. Der Verschluss besteht aus heiss aufgegossenem Paraffin, einer Korkscheibe, und geschmolzenem Harz. Zum Gebrauch setzt man das Gefäss auf einen sattelförmigen mit Klemmschrauben versehenen Träger. Die elektromotorische Kraft ist um 0.0002 Volt kleiner, als die der oben beschriebenen Elemente.

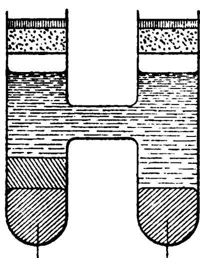


Fig. 145.

Das Clark-Element hat den Uebelstand, dass seine elektromotorische Kraft stark mit der Temperatur veränderlich ist, und dass es die zu jeder Temperatur gehörige elektromotorische Kraft nur langsam annimmt. Es ist daher zu empfehlen, das Element so klein und schmal, als thunlich, auszuführen, damit es möglichst schnell den Temperaturänderungen folgen kann; für sehr genaue Messungen muss es in einem Thermostat gehalten werden.

Durch stärkere Ströme vermindert sich die elektromotorische Kraft; 0.001 Amp. können kurze Zeit, 0.0001 Amp. beliebig lange

abgenommen werden, ohne einen bemerkbaren Fehler zu veranlassen. Beim Offenstehen erholt sich das Element bald.

Andere Normalelemente. Wegen des grossen Temperaturkoëffizienten und der trägen Einstellung hat man das Clark-Element durch andere zu ersetzen versucht. Günstiges wird über das Element von Gouy[1]) berichtet, welches folgendermassen zusammengestellt wird. Ein amalgamirter Zinkstab wird in eine zehnprozentige Lösung von Zinksulfat (Dichte 1.06) gebracht, welche sich über Quecksilber befindet; als Depolarisator dient gefälltes Quecksilberoxyd. Der Aufbau eines solchen Elements kann in ganz derselben Weise erfolgen wie der des Clark-Elements (S. 231, Fig. 144). Das Quecksilber muss sorgfältig gereinigt sein. Das Zinksulfat wird in konzentrirter Lösung mit etwas Silberoxyd gekocht, und die filtrirte Flüssigkeit für einige Tage in der Kälte mit Zinkstreifen hingestellt, um das Silber und etwaige fremde Metalle zu fällen. Das Quecksilberoxyd wurde aus einer sauren Lösung von Merkurisulfat durch chlorfreies Natriumkarbonat bei 40^0 gefällt, doch giebt Gouy an, dass auch das auf gewöhnliche Weise aus Quecksilberchlorid gefällte Oxyd gleichfalls brauchbar ist.

Die elektromotorische Kraft ist bei 12^0 1.390 legale Volt, also 1.386 wahre Volt. Der Temperaturkoëffizient ist nur — 0.0002 V; die elektromotorische Kraft des Gouy-Elements hat daher den Werth

$$1\ G = 1.386 - 0.0002\,(t - 12)\ .$$

Durch Erschütterungen steigt die elektromotorische Kraft etwas; schliesst man das Element einige Augenblicke durch einen Widerstand von einigen Tausend Ohm, so nimmt es seinen normalen Werth an. Man kann das Zink mit einer weiteren, unten geschlossenen Glasröhre umgeben, welche eine seitliche Oeffnung von 0.5 mm hat. Dadurch wird der innere Widerstand sehr gross, so dass ein zufälliger Kurzschluss keinen Schaden thut, und auch bei heftigen Bewegungen liegt keine Gefahr vor, dass Zink zum Quecksilber gelangt, wodurch das Element völlig verdorben würde.



Fig. 146.

Schliesslich soll die Herstellung von Elementen mit gerade 1 Volt Spannung beschrieben werden, die für viele Zwecke sehr angenehm sind. Ihre Elektroden sind gleichfalls Zink und Quecksilber; das letztere ist mit Kalomel überschichtet und mit einer konzentrirten Lösung von Zinkchlorid von 1.409 specifischem

[1]) Journ. de Phys. 7, 532. 1888.

Gewicht bedeckt; der Zinkstab ist amalgamirt. Die beistehende Figur zeigt die Anordnung. Das Zinkchlorid ist gewöhnlich basisch; man versetzt die etwas zu konzentrirte wässerige Lösung tropfenweise so lange mit Salzsäure, bis sich die weisse Ausscheidung eben gelöst hat; auch ist es nützlich, die Lösung einige Tage mit Zinkschnitzeln stehen zu lassen, um Spuren von Kadmium, die häufig vorhanden sind, auszufällen. Man erhält auf diese Weise auf etwa 1 % den Werth von einem Volt. Einige Tage nach erfolgter Zusammenstellung vergleicht man das Element mit einem Normalelement nach Clark oder Gouy, und bestimmt die etwaige Abweichung. Durch Verdünnen der Zinkchloridlösung erhöht sich die elektromotorische Kraft, durch Konzentriren verkleinert sie sich; darnach kann man, wenn man will, vorhandene Abweichungen beseitigen. Der Temperaturkoëffizient ist sehr klein, er beträgt nur + 0.00007 V., und ist somit der kleinste von allen. Die Elemente bleiben sehr lange konstant; seit fünf Jahren haben sich einige in meinem Besitz befindliche nicht merklich verändert.

Stromquellen. Für alle Zwecke, bei denen schwache Ströme bis zu 0.1 Amper benutzt werden können, sind Braunstein-Elemente nach Leclanché die zweckmässigsten. Man erhält sie in verschiedenen Formen im Handel und wendet am besten solche an, bei denen die Braunsteinfällung erneuert werden kann, sei es in Gestalt von geformten Stücken, die an der leitenden Kohleplatte mit Gummiringen befestigt werden, oder in Gestalt eines Gemenges aus Brocken von Braunstein und Koks, in welches man die Kohleplatte steckt. Die Salmiaklösung soll nicht gesättigt sein; 20 bis 25 % sind ein zweckmässiger Gehalt. Haben sich viel Krystalle von Chlorzinkammonium angesetzt, so fügt man zweckmässig ein wenig Salzsäure zu, worin sie sich bald auflösen; ein Ueberfluss der Säure ist zu vermeiden, da er das Zink auflösen würde. Die elektromotorische Kraft ist 1.2 bis 1.3 V.; sie bleibt bei geringer Beanspruchung des Elements (einige Hundertstel Amper) recht konstant und stellt sich auch nach stärkeren Strömen in der Ruhe bald wieder her.

Für stärkere und andauernde Ströme soll man womöglich nur Accumulatoren verwenden, welche an Ausgiebigkeit und Bequemlichkeit alle galvanischen Elemente weit übertreffen. Wo man eine elektrische Anlage hat, ist gewöhnlich die Vorsorge getroffen, dass eine Accumulatorenbatterie angeschlossen ist. Ist eine solche Anlage nicht vorhanden, so muss man Gelegenheit suchen, die Accumulatoren in der Nähe laden zu lassen.

Accumulatoren sollen nicht vollständig entladen werden, und sollen möglichst regelmässig im Gebrauch gehalten werden. Werden sie längere Zeit (z. B. in den Ferien) nicht gebraucht, so ladet man sie vorher vollständig.

Im Laboratorium ist es im Allgemeinen nicht zweckmässig, eine einzige grössere Standbatterie mit Leitungen und Schaltevorrichtung für die verschiedenen Räume anzulegen. Solche Anlagen, die für eine Fabrik, in der sich stets dieselben Arbeiten an derselben Stelle wiederholen, ausserordentlich zweckmässig sind, erweisen sich im Laboratorium über kurz oder lang doch einzelnen Aufgaben gegenüber als unzulänglich oder unbequem. Ich halte es daher für besser, die Accumulatoren beweglich zu halten, und nur für stationäre Zwecke (z. B. für einen stehenden Motor, einen grossen Elektromagnet u. dergl.) eine Standbatterie mit entsprechenden Leitungen einzurichten.

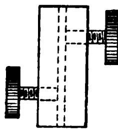
Recht konstante und andauernde Ströme von mittlerer Stärke, bis zu einigen Amper, erhält man mit Thermosäulen, von denen gegenwärtig einige ganz zweckmässige Formen in den Handel kommen. Die wesentlichste Schwierigkeit solcher Säulen liegt in der Gefahr der Ueberhitzung, wodurch die Elemente schmelzen und die Säule verdorben wird. Es wird daher immer am besten sein, einen Gasdruckregulator einzuschalten, um solchen Zufällen vorzubeugen.

Für manche Zwecke bedarf man geringer Elektricitätsmengen hohen Potentials, die man durch den Aufbau einer grösseren Anzahl, 100 und mehr einzelner Elemente, erlangt. Am wohlfeilsten sind solche Batterien nach dem Typus der Leclanché-Elemente herzustellen. Man setzt in ein passendes Gestell aus trockenem Holze die erforderliche Anzahl von Cylindern (Opodeldocgläsern) mittleren Kalibers, die man zur Hälfte mit einem Gemenge von Braunstein und Koks füllt; in jedes Glas wird ein 3 bis 5 mm starker Stab von leitender Kohle gesteckt, wie man solche für Bogenlampen jetzt wohlfeil im Handel findet. Ferner werden Zinkstäbe von 5 cm Länge mit angelötheten, ausgeglühten Kupferdrähten versehen; man wickelt jeden Draht fest um einen Kohlenstab und steckt das Zink in das nächste Glas. Ein zwischengestecktes Stück Pappe schützt es gegen die unmittelbare Berührung mit der Kohle. In die Gläser kommt eine 20 %ige Salmiaklösung und darüber eine Schicht Mineralöl von 1 cm Höhe.

Leitungen, Schlüssel, Klemmschrauben. Zu elektrischen Leitungen dient fast ausnahmelos Kupferdraht, welchen man meist

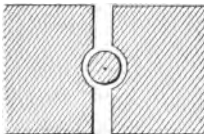
in mit Seide besponnenem und dadurch isolirtem Zustande anwendet. Je nachdem man stärkere oder schwächere Ströme zu leiten hat, wählt man den Draht entsprechend stark; dünner als 0.3 mm ist er nicht bequem zu Leitungen anzuwenden, weil die Klemmschrauben dünneren Draht oft schlecht fassen.

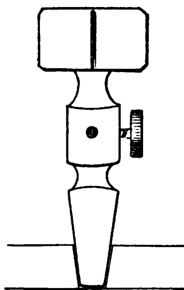
Die Verbindung mehrerer Drähte bewirkt man, wenn sie dauernd sein soll, durch Löthen, und zwar meist mit Weichloth. Da solche Löthungen alsbald locker werden, wenn sie sich mit Quecksilber amalgamiren, so gewöhnt man sich daran, die Löthstellen nach ihrer Herstellung sofort mit irgend einem Firniss (Spirituslack, Zaponlack u. s. w.) zu überziehen, um dieser bei elektrischen Messungen stets naheliegenden Gefahr vorzubeugen.


Fig. 147.

Lösbare Verbindungen werden mit Klemmschrauben bewirkt, welche in sehr mannigfaltiger Gestalt in den Handel kommen. Für kleinere Apparate ist die von Ludwig angegebene und beistehend (Fig. 147) in natürlicher Grösse gezeichnete Form recht zweckmässig. Man achte beim Einkauf darauf, dass beim Niederschrauben die Querbohrung völlig geschlossen wird, da sonst namentlich dünnere Drähte schlecht gefasst werden.

Sollen leitende Verbindungen leicht gelöst und geschlossen werden, so dienen Stöpsel, wie sie zuerst von Siemens bei seinen Rheostaten in Anwendung gebracht wurden Sie bestehen aus schwach kegelförmigen Stücken von Metall, meist Messing, welche in entsprechend gebohrte Löcher der Apparatentheile eingesetzt werden. Man kann sie in zwei Weisen verwenden: entweder indem man zwei Stücke durch einen zwischengesetzten Stöpsel mit einander verbindet, Fig. 148, oder indem man den Stöpsel mit einer Klemmschraube versieht, um einen Leitungsdraht daran zu befestigen, und ihn in ungetheilte Löcher setzt, Fig. 149. Die Stöpsel sind darin sehr werthvoll, dass sie einen sehr geringen Widerstand bedingen, und daher überall dort angewendet werden können, wo der Widerstand der Leitung nicht geändert werden soll.


Fig. 148.

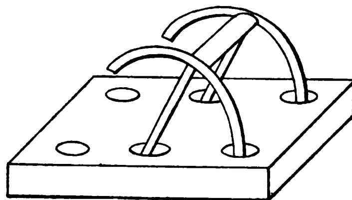

Fig. 149.

Eine andere Art praktisch widerstandsfreier, leicht zu lösender Verbindungen wird durch die Anwendung des Quecksilbers erlangt. Die Enden der Leitung gehen in amalgamirte Kupferdrähte aus, und indem man

je zwei oder mehrere derartige Endungen in ein gemeinsames Quecksilbernäpfchen steckt, erhält man die gewünschten Verbindungen.

Quecksilbernäpfe lassen sich aus sehr verschiedenen Materialien herstellen. Wo es sich nicht um sehr gute Isolirungen handelt, bohrt man in ein Brettchen von trockenem Holze Löcher von 0.6 bis 1 cm Weite und etwas grösserer Tiefe, die man zur Hälfte mit Quecksilber füllt. Zweckmässig ist es, das Brettchen mit einem schmalen erhöhten Rand zu versehen, um das verspritzte Quecksilber zusammen zu halten. Ferner lassen sich gute Näpfe aus Korken, die mit Siegellack auf einem Brettchen befestigt werden, mittelst des Korkbohrers herstellen; löthet man die Enden der Leitungen an Stecknadeln, so kann man durch Festspiessen der letzteren in dem Material des Näpfchens das sonst häufig lästige Herausspringen der Leitungsenden aus dem Quecksilber auf einfache Weise vermeiden (Quincke). Für diesen Zweck ist es indessen gut, sich kupferne Nadeln zu machen, da das Zink der messingenen Nadeln sich sehr reichlich im Quecksilber löst, und es schmierig macht, während Kupfer nur in sehr geringer Menge von Quecksilber gelöst wird. Etwas weniger sicher und widerstandsfrei sind stählerne Nadeln, die viel sauberer sind; überzieht man sie elektrolytisch mit Kupfer, so lassen sie sich auch amalgamiren, und geben dann ganz zuverlässige Kontakte.

Andere, ganz brauchbare Näpfe erhält man aus 1 cm langen Stücken schwarzen Gummischlauchs, welche man mit Siegellack auf Brettchen oder Glasplatten klebt. Zum Befestigen der Leitungsdrähte durchbohrt man den Gummi unterhalb der Quecksilberoberfläche einigemale mit einer Ahle; das Quecksilber wird durch den kapillaren Gegendruck am Herausfliessen gehindert, während die Leitungsenden sich bequem durchstecken lassen.



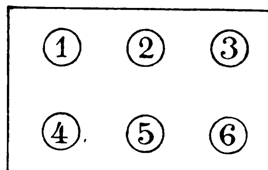


Fig. 150.

Mehrere Quecksilbernäpfe können auf einem gemeinsamen Brett angeordnet und durch Bügel aus Kupferdraht verbunden werden, wodurch mancherlei Apparate entstehen. Am meisten gebraucht ist die Wippe, Fig. 150, welche aus 6 Näpfen besteht, die durch zwei von einander isolirte dreibeinige Bügel paarweise verbunden werden können. Liegt

der Bügel, wie gezeichnet, so ist 2 mit 3 und 5 mit 6 verbunden, wird er nach links umgelegt, so besteht die Verbindung 2 mit 1 und 5 mit 4.

In der gezeichneten Gestalt dient die Wippe, um eine gemeinsame Leitung (z. B. die eines Galvanometers) abwechselnd mit zwei von einander unabhängigen Stromkreisen zu verbinden; die Enden der gemeinsamen Strecke werden dann mit 2 und 5 verbunden, während die unabhängigen Kreise nach 1, 4 und 3, 6 kommen. Ferner kann aber die Wippe als Stromwender dienen, wenn man die Näpfe 1, 6 und 4, 3 durch übergelegte, von einander isolirte Drähte verbindet. Man verbindet dann 2, 5 mit den Stromenden, und geht von 3, 6 oder 1, 4 weiter. Liegt die Wippe rechts, so geht ein in 2 eintretender Strom durch 3 weiter, liegt sie links, so geht der Strom von 2 nach 1 und von dort nach 6, während 5 über 4 mit 3 verbunden ist.

Beim Benutzen von Quecksilberverbindungen kommt es darauf an, mit dem Quecksilber sauber und ohne Verlust arbeiten zu können. Hierzu dient eine Flasche von etwa 50 ccm, welche durch einen Stopfen mit einer zu einer schrägstehenden, starkwandigen Kapillaren ausgezogenen Glasröhre verschlossen ist, Fig. 151. Durch Umwenden und Drehen der Flasche kann man mit Sicherheit auch kleine Näpfe füllen, ohne ein Verspritzen und Ueberfliessen befürchten zu müssen.

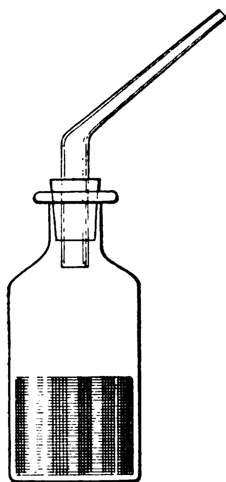


Fig. 151.

Um kleine Quecksilbermengen aus Winkeln und Ritzen zu entfernen, benutzt man eine Quecksilberpipette von der Form einer Pipette zu Löslichkeitsbestimmungen, Fig. 152 auf S. 239. Nur ist es zweckmässig, den absteigenden Theil aus einer etwas engeren Röhre von 0.2 bis 0.3 cm Weite zu machen, damit nicht Luft neben dem Quecksilber vorbeitreten kann.

Quecksilbernäpfe und Stöpsel können ferner zum Oeffnen und Schliessen von Stromleitungen dienen. Den gleichen Zweck erfüllen die Stromschlüssel, welche man gleichfalls in sehr verschiedener Gestalt herstellt.

Ein bequemer, sicherer und wohlfeiler Schlüssel für elektrische Leitungen wird folgendermassen erhalten. Auf ein Brettchen werden zwei längliche Stücke Flachmessing mit je einer Klemmschraube und einer versenkten Holzschraube so befestigt, dass das eine flach

aufliegt, während das andere mittelst einer Unterlage von dünnem Holz einige Millimeter höher gelagert ist, und über das erste um 1 cm hinübergreift. In diesem Theil wird eine Schraube angebracht, welche beim Zudrehen den Stromschluss bewerkstelligt, beim Aufdrehen ihn unterbricht. Platinkontakte sind nicht nöthig, da durch die drehende Bewegung die Berührungsstellen rein gehalten werden. Das Prinzip der Schraubenkontakte lässt naturgemäss eine sehr mannigfaltige Anwendung zu und kann die bisher zu diesem Zweck angewendeten Stöpsel fast überall mit Vortheil ersetzen, da hier keine losen Theile vorhanden sind, welche verloren gehen oder verdorben werden können.

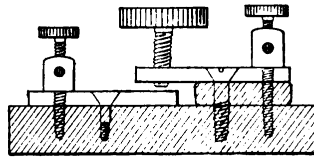


Fig. 152.

Für augenblicklichen Stromschluss dienen endlich Taster, Fig. 153. Ein 1 cm breites und 0.1 cm dickes Stück Flachmessing von 8 bis 10 cm Länge wird gebogen, wie gezeichnet und mittelst einer Klemmschraube und einer Holzschraube auf einem Brettchen befestigt. Durch das freie Ende geht eine Schraube mit isolirendem Kopf von Hartgummi, deren Lage mittelst einer beweglichen Mutter festgestellt werden kann. Unter der Schraube liegt ein zweites Stück Messing, das gleichfalls eine Klemmschraube trägt. Der besseren Leitung wegen kann man auf das eben gefeilte Ende der Kontaktschraube ein Platinplättchen löthen, und ein zweites, grösseres an die entsprechende Stelle des zweiten Messingstückes. Man stellt die Kontaktschraube so, dass sie nur um einen Bruchtheil eines Millimeters von der Platte absteht, damit ein ganz schwacher Druck zur Herstellung der Berührung genügt. Federt der Schlüssel zu hart, so kann man ihn durch Dünnfeilen in der Nähe der Biegung nachgiebiger machen.

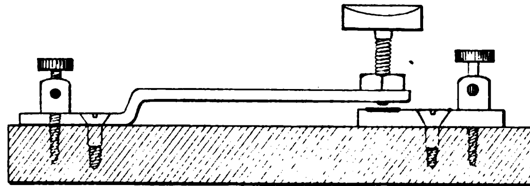


Fig. 153.

Solche Taster dienen namentlich in Verbindung mit dem Galvanometer und Elektrometer. Man bringt sie so an, dass sie beim Beobachten bequem zur Hand liegen, dass sie auch ohne Hinsehen gefunden werden können.

Galvanometer. Dieses gebräuchlichste aller elektrischen Messinstrumente wird gegenwärtig in so vielen, meist sehr brauch-

baren Formen hergestellt, dass eine Beschreibung oder Charakteristik derselben an dieser Stelle keinen Platz finden kann. Man sehe bei der Anschaffung darauf, dass auswechselbare Rollen mit verschiedenem Draht vorhanden sind, dass durch die Beweglichkeit des Spiegels und des Spiegelgehäuses Beobachtungen in jedem Azimuth möglich sind, und dass der Aufhängefaden nicht zu lang ist. Um die Wirkung der Torsion des letzteren einzuschränken, konstruirt man, insbesondere in Deutschland, gern überlange Suspensionen, welche dann zu einer sehr unbequemen Unruhe und Empfindlichkeit gegen Erschütterungen führen. Ueber 10 cm braucht man nicht zu gehen; bei der Anwendung von Quarzfäden genügen schon 5 cm vollständig, und man kann in den meisten Fällen noch weiter herabgehen.

Die Ablesung der Galvanometer geschieht entweder an einem Zeiger, oder mittelst eines auf eine Skala reflektirten Lichtbildes, oder endlich mit Spiegel und Skala.

Zeigerablesung pflegt nur bei etwas gröberen Instrumenten angewendet zu werden. Ihre Empfindlichkeit ist der Zeigerlänge proportional und kann durch optische Vergrösserung erhöht werden. Sehr leichte und starre Zeiger stellt man durch Ausziehen dünnwandiger Glasröhren her; an der Ablesestelle wird das Rohr nochmals unter sehr vorsichtigem Anwärmen ausgezogen, so dass man eine nadelscharfe Spitze erhält, die man schwärzen muss. Auch lässt sich die Spitze aus einem dunklen Haar herstellen, das man einem Aquarellpinsel entnimmt und mit etwas Schellackfirniss in den abgeschnittenen Glasfaden einklebt. Man kann auf diese Weise die Feinheit der Ablesung ziemlich weit treiben, doch lohnt sich dies nicht, da die nothwendige Nähe des Beobachters, der fast immer magnetisch ist, die Lage der Magnetnadel leicht beeinflusst.

Die objektive Ablesung mittelst Lichtbildes wird entweder so ausgeführt, dass als Spiegel ein Hohlspiegel mit grosser Brennweite, 0.5 bis 1 m, dient, oder, falls das Instrument einen Planspiegel besitzt, dass man mittelst einer Linse das Lichtbild erzeugt, und in den Strahlengang desselben den Spiegel einschaltet. Sie hat den Vorzug grosser Bequemlichkeit, lässt sich mit sehr einfachen optischen Hilfsmitteln herrichten, ist aber nicht so genau, wie die Ablesung mit Fernrohr und Skala.

Da gewöhnlich die Galvanometer mit ebenen Spiegeln versehen sind, so soll zunächst ihre Anwendung beschrieben werden. Zu einer Petroleumlampe, die am bequemsten auf ihrem Fuss der

Höhe nach verschiebbar ist, wird ein Cylinder aus Metall (dünnem Messingblech) gefertigt, der innen mit Asbestpapier ausgekleidet ist, und so über den Glascylinder der Lampe gesetzt werden kann, dass er zwar das meiste Licht abhält, nicht aber den Luftzutritt zum Brenner hindert. An der Stelle, wo die Flamme am hellsten ist, befindet sich im Cylinder ein rundes Loch von 1—2 cm Durchmesser, über welches senkrecht ein dünner Metalldraht gelöthet ist. Eine Linse von etwa 0.5 m Brennweite (am wohlfeilsten ein Brillenglas) wirft das Licht der in etwa 1 m Entfernung aufgestellten Lampe auf den Spiegel. In das Bündel des reflektirten Lichtes stellt man eine Millimeterskala und verschiebt dann die Linse so lange vor- und rückwärts, bis ein scharfes Bild des Drahtes auf der Skala erscheint.

Schärfere Ablesungen erhält man mittelst eines Hohlspiegels an Stelle des planen Spiegels. Auch hier lassen sich zweckmässig konvexe Brillengläser von 2 bis 4 m Radius verwenden, die man auf einer Seite versilbert und lackirt, und die man durch das Glas hindurch benutzt [1]). Man wählt im Interesse des geringeren Trägheitsmoments möglichst dünne Gläser.

Quincke [2]) richtet die Lampe gleichzeitig als Skalenträger ein, indem er über sie einen Kasten von 12 × 10 cm Querschnitt und 26 cm Höhe stülpt, welcher hinten eine Oeffnung zum Nachsehen der Lampe, vorn in der Flammenhöhe einen Schlitz von 0.8 cm Breite und 4 cm Höhe hat, und über diesem zwei Haken besitzt, die die auf ein Holzlineal geheftete Papierskala tragen.

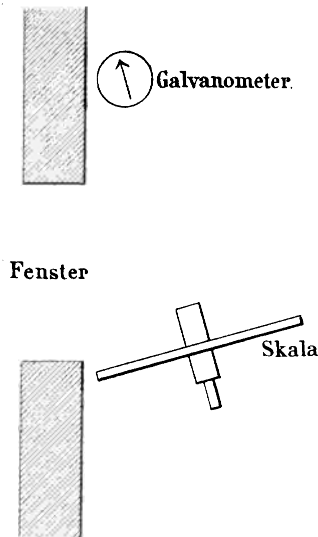


Fig. 154.

Die Ablesung mit Fernrohr und Skala ist wohlbekannt. Bei der Aufstellung der Apparate bringt man zunächst das Galvanometer in Ordnung, richtet die Windungen parallel der Richtung einer Kompassnadel und den Spiegel senkrecht zur Achse des Fernrohres und sucht, indem man das Auge an die Stelle des Fernrohrs bringt, durch Bewegen der Skala die richtige

[1]) Quincke, Wied. Ann. 48, 28. 1893.
[2]) ib.

Höhe der letzteren, wo man sie festklemmt. Dann wird das Fernrohr auf den Spiegel gerichtet, indem man das Okular so weit auszieht, bis man den Spiegel deutlich sieht. Schiebt man nun das Okular wieder ein, so hat man entweder schon das Skalenbild im Gesichtsfelde, oder findet es nach geringen Bewegungen der Skala, worauf man am Okular die scharfe Einstellung bewirkt.

Die vortheilhafteste Aufstellung für Tageslicht ist die vorstehend gezeichnete (S. 241), wo Galvanometer und Fernrohr auf Wandkonsolen stehend gedacht sind.

Für Abendbeleuchtung ist ein aus Nickelblech gebogener horizontaler parabolischer Cylinderreflektor, der mit zwei Löchern zum Durchtritt des Lampenglases versehen ist, zweckmässig.

Man richtet ihn so, dass die Skala möglichst gleichförmig beleuchtet ist und schützt das Auge gegen das Nebenlicht durch Schirme von dünner dunkler Pappe, die über das Fernrohr gehängt werden.

Die Entfernung, aus welcher man beobachtet, hängt wesentlich von der Vergrösserung des Fernrohrs ab; ein bis zwei Meter sind am gebräuchlichsten. Auf die Güte des Spiegels kommt sehr viel an, namentlich bei stärkeren Vergrösserungen. Will man Mikroskop-Deckgläser verwenden, so nehme man kleine Stücke von höchstens 5 mm Seite, versilbere eine grosse Anzahl, und suche die geeignetsten aus. Im Handel erhält man gute und sehr dünne Spiegel. Beim Befestigen derselben sei man vorsichtig, dass sie nicht durch einseitigen Druck verbogen werden. Das vielfach übliche Ankleben der Magnete auf der Rückseite verdirbt sie oft; am besten werden sie in einer leichten Fassung an drei Punkten festgehalten. Spiegel aus etwas stärkerem Glase bedürfen keiner derartigen Vorsicht.

Elektrometer. Das für unsere Zwecke geeignetste Instrument ist das von Lippmann, namentlich in seinen einfacheren Gestalten. Es ist klein, wenig empfindlich gegen Erschütterungen, völlig indifferent gegen magnetische und in hohem Masse gegen elektrische Störungen. Seine ziemlich bedeutende Kapazität ist für elektrochemische Zwecke meist kein Hinderniss.

Das Elektrometer beruht auf der Thatsache, dass die Oberflächenspannung des mit einem Elektrolyt (verdünnte Schwefelsäure) in Berührung stehenden Quecksilbers sich ändert, wenn der Potentialunterschied an der Berührungsstelle geändert wird. Das Elektrometer besteht aus zwei Quecksilbermassen, zwischen denen sich Schwefelsäure befindet. Die eine Masse berührt die Säure in einer ausge-

dehnten Fläche, die andere in einer sehr kleinen; wird nun ein Potentialunterschied zwischen beide gebracht, so vertheilt er sich im Verhältniss der beiden Oberflächengrössen an die beiden Elektroden, d. h. er ändert fast ausschliesslich den Zustand an der kleinen. Ist diese so angeordnet, dass sie unter dem Einfluss der Oberflächenspannung eine bestimmte Gleichgewichtslage einnimmt, so muss in Folge der Einschaltung des Potentialunterschiedes diese Gleichgewichtslage geändert werden, und es erfolgt eine Bewegung des Quecksilbers an dieser Stelle, welche als Mass des eingeschalteten Potentialunterschiedes dient.

Die Ausschläge, die man so erhält, können innerhalb enger Grenzen (höchstens 0.1 V) den Potentialen proportional gesetzt werden. Das Quecksilber der kleinen Elektrode darf erheblich nur kathodisch polarisirt werden; muss also mit der Zinkseite der Elemente verbunden werden, auch darf die Polarisation höchstens bis 1 V gehen. Anodische Polarisation ist nur zu einigen Hundertsteln Volt statthaft, da sonst das Quecksilber unrein, und der Meniskus unbeweglich wird. Ist dies durch ein Versehen geschehen, so muss ein Tropfen Quecksilber aus der Röhre gedrückt werden, damit eine neue, reine Oberfläche entsteht. Zu starke kathodische Polarisation lässt Wasserstoffblasen auftreten, die auf gleiche Weise entfernt werden.

Die bequemste Laboratoriumsform ist beistehend gezeichnet. Auf einem Grundbrett ist mittelst eines federnden Metallstreifens ein dünnes Brettchen befestigt, welches durch eine Stellschraube *f* in beliebige Neigung gegen den Horizont gebracht werden kann.

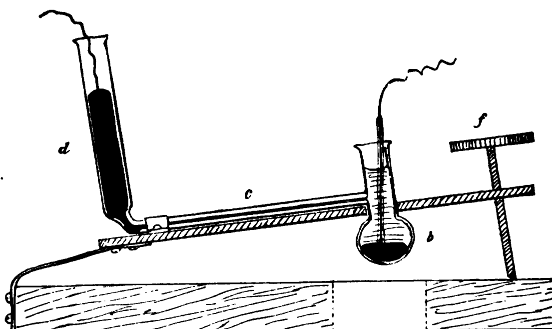


Fig. 155.

Auf dem Brettchen ist der Glasapparat befestigt, dessen Form aus der Figur (2/3 der natürlichen Grösse) hervorgeht. Die Kapillare *c* ist etwa 0.5 mm weit; unter ihr liegt eine in halbe Millimeter getheilte Skala. Man füllt zunächst Quecksilber in *d* und *b*, und alsdann in *b* verdünnte Schwefelsäure (1 : 6 dem Volum nach). Beide Quecksilbermassen werden durch Platindrähte abgeleitet; der in *b* befindliche ist, soweit er durch die Schwefelsäure geht, durch eine

übergeschmolzene Glaskapillare geschützt. Die Drähte führen zu zwei Klemmschrauben, die in der Figur nicht angegeben sind. Um das Elektrometer in Gang zu bringen, verbindet man zunächst beide Klemmschrauben durch einen Draht, lässt einen Tropfen Quecksilber aus *d* nach *b* hinübertreten, neigt dann den Apparat rückwärts, dass ein Theil der Kapillare sich mit Schwefelsäure füllt, und handhabt die Stellschraube *f*, so dass der Quecksilberfaden sich in der Nähe von *a* am Ende der Kapillare einstellt. Je steiler dabei die Kapillare liegt, um so unempfindlicher ist das Elektrometer, um so geschwinder aber die Einstellung. Durch Entfernen oder Zugiessen von Quecksilber in *d* kann man dies nach Wunsch ferner regeln; ein Ausschlag von 3 bis 5 Skalentheilen für 0.01 V hat sich als der bequemste ergeben. Schliesslich wird eine Lupe so befestigt, dass man den Stand des Quecksilberfadens auf der darunter befindlichen Skala (im Nothfall dient eine solche aus einem zerbrochenen Thermometer) gut ablesen kann; die Zehntel oder Fünftel sind leicht zu schätzen.

Diese Instrumente sind fast ohne Kosten herstellbar, sind in wenigen Augenblicken aufgestellt und gewähren eine Empfindlichkeit auf 0.001 V. Sie dienen nicht als eigentliche Messinstrumente, ausser in Ausnahmefällen, sondern als Nullinstrumente für das Kompensationsverfahren.

Da das Kapillarelektrometer nur dann dauernd im Stande bleibt, wenn es stets ausser im Augenblick der Messung in sich geschlossen ist, so gehört zu jedem derartigen Instrument ein entsprechender Schlüssel, der in Fig. 156 dargestellt ist. Ein federn-

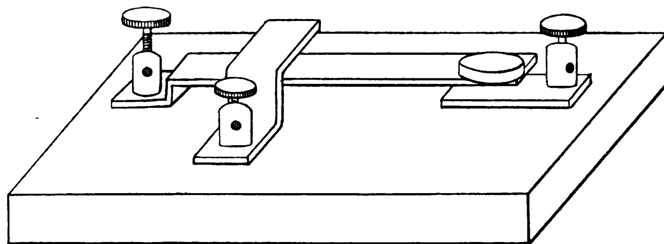


Fig. 156.

der Messingstreifen ist mit einem isolirenden Knopf versehen und verbindet beim Niederdrücken die linke Klemmschraube mit der rechten. In der Ruhelage drückt er nach oben gegen einen übergreifenden Messingstreifen, an dem sich die mittlere Klemmschraube befindet, so dass während der Ruhe diese mit der linken verbunden ist, und erst kurz vor

der Berührung mit der rechten abgetrennt wird. Von dem unter der Schwefelsäure in der Kugel befindlichen Quecksilber geht die Leitung nach der mittleren, die linke ist mit dem Quecksilber im Druckrohr *d* verbunden, und an die rechte wird das zu messende Potential gelegt.

Eine zweite Form des Kapillarelektrometers von etwas grösserer Empfindlichkeit (5 bis 10 Skalentheile für 0.001 V) entsteht aus dem vorigen dadurch, dass man die Kapillare vertikal legt. Der zugehörige Glasapparat hat die Form Fig. 157. Durch die senkrechte Lage der Kapillaren ist der Ausschlag viel kleiner geworden, stellt sich aber auch viel schneller ein. Man muss nunmehr die Ablesung mit einem Mikroskop von 20- bis 40-facher Vergrösserung, wie man solche für einige Mark bei den Optikern käuflich erhält[1]), ausführen; eine Skala von 0.2 mm Abstand der Theilstriche im Okular ist nothwendig. Ueber die Herstellung einer solchen mittelst der Theilmaschine vgl. S. 27.

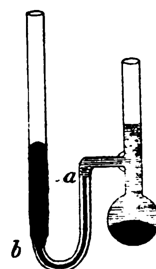
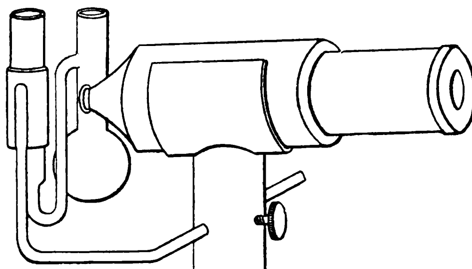


Fig. 157.

Das Elektrometer und das Mikroskop werden so befestigt, dass das erste eine kleine vertikale, das letztere eine Bewegung in seiner Längsrichtung gestattet und die Kapillare durch die Mitte des Gesichtsfeldes geht. Zu diesem Zweck feilt man in die Stirnfläche eines Messingstabes von 1 cm Dicke eine flache Rinne und löthet in diese eine geschlitzte Hülse aus Messingblech zur Aufnahme des Mikroskops. Senkrecht zur Achse des letzteren durchbohrt man den Stab, um den aus einem zweimal rechtwinklig gebogenen Draht bestehenden Träger des Elektrometers durchzulassen; eine Klemmschraube gestattet ihn festzustellen, und damit er sich nicht durch das Uebergewicht des Apparates dreht, feilt man an der Seite, auf welche die Klemmschraube wirkt, eine ebene Fläche an den Träger. Zur Aufnahme des Glaskörpers dient gleichfalls eine angelöthete geschlitzte Hülse aus Messingblech. Fig. 158 zeigt den Aufbau in $^1/_2$ der natürlichen Grösse.


Fig. 158.

[1]) Die Fabrikate stammen meist aus Rathenow in Preussen.

Ein allseitig beweglicher Spiegel, dessen aus Kork und Draht zu konstruirender Bewegungsmechanismus in Fig. 159 von der Rückseite des Spiegels aus gezeichnet ist, wirft das Licht durch das Elektrometer in das Mikroskop und gewährt eine scharfe Ablesung. Der Spiegelträger wird gleichfalls durch ein Loch in der Stativstange des Apparates geführt und durch eine Klemmschraube festgehalten. Das Ganze ist auf ein Stativ der Höhe nach verschiebbar gesetzt, so dass man das Okular des Mikroskops in bequeme Augenhöhe stellen kann.

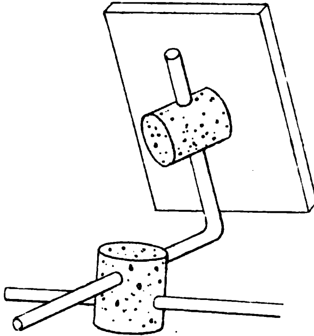


Fig. 159.

Auf dem Fuss des Stativs sind zwei isolirte Klemmschrauben angebracht, welche mit den beiden Quecksilbermassen des Elektrometers durch Platindrähte leitend verbunden sind. Wenn der eine Platindraht durch

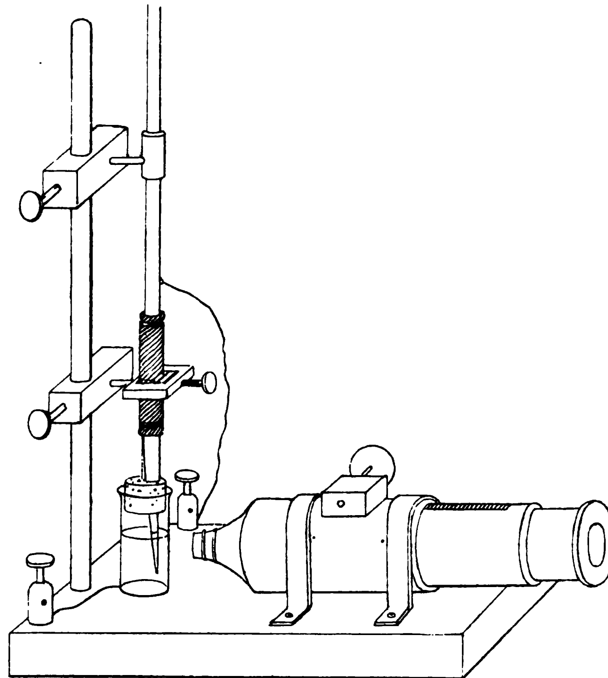


Fig. 160.

die Schwefelsäure geführt ist, so muss er dort in ein Glasröhrchen eingeschmolzen sein.

Die empfindlichste von allen Formen des Lippmann'schen Elektrometers ist die ursprünglich vom Erfinder angegebene mit kegelförmiger Kapillare. Der Apparat gewinnt sehr an Bequemlichkeit, wenn man ihn nur mässig, 30 bis 40 cm, hoch ausführt, und lässt sich folgendergestalt leicht herstellen.

Eine Probirröhre von etwa 8 cm Höhe von klarem Glase wird mit einem eingeschmolzenen Platindraht versehen und fest in ein passendes Loch in einem Brettchen eingesetzt. Vor der Probirröhre wird die Hülse des Mikroskops so befestigt, dass seine Achse auf die Achse der Probirröhre trifft. Die Kapillare wird aus einem starken Thermometerrohr von etwa 1 mm Lumen ausgezogen; je nachdem man mehr oder weniger Empfindlichkeit wünscht, verwendet man die zwischen *b* und *c*, oder die zwischen *a* und *b* liegenden Theile. (Fig. 161). Beim Ausziehen erweicht man das Rohr so lange, bis es fast zusammengeflossen ist, und zieht es dann nicht zu schnell mit einer stetigen Bewegung auseinander.



Fig. 161.

Die Kapillare wird durch einen paraffinirten Korkstopfen mit seitlicher Kerbe (um luftdichten Schluss zu vermeiden) gesteckt, mit welchem sie auf die Probirröhre gesetzt werden kann; man trägt Sorge dafür, dass das im Mikroskop zu beobachtende Ende der Kapillare an der vorderen Wand anliegt. An den oberen Theil der Kapillare kommt ein 5 cm langer Schlauch von schwarzem Gummi, der sorgfältig festgebunden wird (am bequemsten mit besponnenem Kupferdraht); über diesen wird ein Schraubenquetschhahn geschoben, und dann in den Schlauch das Druckrohr von 30 bis 40 cm Höhe und 0.5 cm Weite gesteckt, welches gleichfalls festgebunden wird. Das Druckrohr trägt einen eingeschmolzenen Platindraht, sowie einen seitlichen Stutzen, welcher mit Gummischlauch und Quetschhahn (oder einem Glashahn) verschlossen ist[1]) und wird mittelst einer Klemme von einer in das Grundbrett geschraubten Stange getragen. Der Platindraht des Druckrohrs, sowie der der Probirröhre geht in je eine durch Hartgummi isolirte Klemmschraube aus, die beide auf dem Grundbrette angebracht sind. Auch ist der Beleuchtungsspiegel nicht zu vergessen.

Um den Apparat in Gang zu setzen, bringt man zunächst auf den Boden der Probirröhre reines Quecksilber, füllt sie zu $^3/_4$ mit Schwefelsäure 1 : 6, setzt die Kapillare mit dem Druckrohr fest auf und befestigt letzteres sowie den Quetschhahn an dem Stativ. Dann

1) In der Figur nicht gezeichnet.

wird der Schraubenquetschhahn geschlossen, und das Druckrohr voll Quecksilber gefüllt. Durch vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahnes lässt man das Quecksilber so in die Kapillare treten, dass keine Luftblasen den Quecksilberfaden unterbrechen.

Nun kommt der schwierigste Theil der Operation, die Füllung der Kapillare mit Quecksilber. Man verbindet zunächst die beiden Platindrähte mit beiden Klemmschrauben, und diese mit einander durch einen Draht, so dass das Elektrometer in sich geschlossen ist, schraubt den Quetschhahn ganz zu und presst den zwischen dem Hahn und der Kapillare liegenden Theil des Gummischlauches, der mit Quecksilber gefüllt ist, mit den Fingern zusammen. Man kann auf diese Weise einen sehr bedeutenden Druck ausüben, und bringt das Quecksilber leicht durch die Kapillare. Hebt man den Druck auf, so tritt Schwefelsäure in die Kapillare ein.

Ist dies gelungen, so wird der Quetschhahn wieder geöffnet, und man beobachtet, ob Quecksilber freiwillig aus der Kapillare ausfliesst oder nicht. Ist ersteres der Fall, so lässt man aus dem seitlichen Stutzen des Druckrohres so lange Quecksilber ausfliessen, bis in Folge des verminderten Druckes das Austropfen aufhört und Schwefelsäure in die Kapillare dringt. Jetzt hat man nur durch kleine Drehungen des Stopfens oder der Probirröhre die Kapillare ins Gesichtsfeld des Mikroskopes zu bringen, und den Druck so zu reguliren (wozu der Schraubenquetschhahn *b* benutzt wird), dass der Meniskus am mittleren Theilstrich des Okularmikrometers erscheint. Der von der Schwefelsäure eingenommene untere Theil der Kapillare soll möglichst kurz gehalten werden, da die Schnelligkeit der Einstellung davon abhängt.

Tropft das Quecksilber auch dann nicht freiwillig aus der Kapillare, wenn das Druckrohr vollkommen gefüllt ist, so ist die Kapillare zu eng. Man sucht mit einer Lupe die Stelle auf, wo das Quecksilber einsteht, und schneidet die Kapillare dort ab; dann lässt sie sich, wie vorbeschrieben, reguliren.

Um das Quecksilber leicht bewegen zu können, wird schliesslich über das Druckrohr ein längerer Gummischlauch geschoben, an welchem man mit dem Munde saugen und blasen kann, während man das Auge am Mikroskop hat. Das Elektrometer bewegt sich nur regelmässig, wenn die Kapillare gut mit Schwefelsäure benetzt ist, und man muss nach längerer Ruhe jedesmal durch Druckverminderung die Schwefelsäure in die Kapillare hinauf bewegen, wenn man gute Einstellungen haben will.

Die ursprüngliche Nullage des Elektrometers ändert sich lang-

sam in den ersten Tagen. Später ist sie sehr konstant. Durch kleine Bewegungen am Schraubenquetschhahn lässt sie sich leicht auf die Nullinie des Okularmikrometers bringen.

Das Mikroskop soll eine Vergrösserung von 50 bis 100 haben, das Okularmikrometer rund 30 Striche im Gesichtsfelde. Man bekommt nur dann gute Bilder, wenn die Kapillare sich an die Gefässwand legt, nicht, wenn sie von derselben absteht.

Nachdem ich nach Lippmann's Vorschrift anfangs das Elektrometer mit einem Manometer versehen hatte, um aus dem zur Wiedereinstellung erforderlichen Druck das Potential abzuleiten, habe ich wegen der häufig nothwendigen Neubestimmung der Beziehung zwischen Druck und Potential diese Form der Anwendung bald völlig aufgegeben, und benutze das Elektrometer nur als Nullinstrument, um die Abwesenheit von Potentialunterschieden bei der Kompensation nachzuweisen, und die kleinen noch übrig bleibenden Reste zu messen. Hierzu genügt die Skala des Mikrometers.

Die beträchtliche Erschwerung des Aufbaues der letzten Form wird durch eine Steigerung der Empfindlichkeit belohnt, die je nach der Kapillare das zehn- bis hundertfache der einfachen Formen betragen kann. Gewöhnlich hat man für 0.001 V 3 bis 10 Skalentheile Ausschlag, und kann somit noch 0.0001 V sicher beobachten und bis 0.00001 V schätzen. Um eine solche Genauigkeit zu erreichen, muss allerdings die Kapillare sehr gut sein; hat man sie nöthig, so darf man sich der Mühe nicht verdriessen lassen, ein Dutzend Kapillaren zu ziehen und zu untersuchen, um die beste zu finden.

Das Thomson'sche Quadrant-Elektrometer. Die Aufstellung dieses Instruments ist der des Galvanometers ganz ähnlich, und es kann wie dies mit Hohlspiegel oder Linse objektiv, oder mit dem Fernrohr subjektiv abgelesen werden. Man hat Sorge zu tragen, dass die Nadel symmetrisch zu den Quadranten steht, so dass rechte und linke Ausschläge beim Kommutiren gleich werden.

Die Schaltung erfolgt gewöhnlich so, dass der Nadel das zu messende Potential zugeführt wird, während die Quadranten übers Kreuz gleich stark positiv und negativ geladen sind. Die Ladung erfolgt am besten durch eine galvanische Batterie von 50 bis 100 oder mehr Elementen.

Von den bekannt gewordenen Formen der Batterie ist die von Rowland[1]) angegebene am handlichsten. Man löthet Streifen

---

1) Phil. Mag. (5) **23**, 303. 1887.

wird
voll
hahn
keine

der
Plati
durch
ist, s
dem
der
auf
das
auf,

und
aus
seit
bis
Sel
Kl
ins
re
M
D
s
st

K
K
d
l

des Normalelements, und sind a und b die beiden Ausschläge, so ist $\pi + \pi_0 = a$ und $\pi - \pi_0 = b$ und daher

$$\pi = \pi_0 \frac{a + b}{a - b}.$$

Ein anderes Verfahren, welches von Widerständen ganz unabhängig ist, besteht darin, dass man einen Kondensator mit der zu messenden elektromotorischen Kraft verbindet, und ihn dann durch das Galvanometer entladet. Man liest den ersten Ausschlag des möglichst ungedämpften Galvanometers ab, da man es hier nicht mit dauerndem Strom, sondern mit einmaliger Entladung zu thun hat. Die Abtrennung des Kondensators von der Kette und seine Verbindung mit dem Galvanometer muss möglichst schnell geschehen; auch soll das Galvanometer nur einen Augenblick angeschlossen sein, damit der Einfluss des Rückstandes vermieden wird. Auch diese Methode verlangt ein empfindliches Galvanometer.

Gleichfalls unabhängig von Widerständen sind die elektrometrischen Messungen von Potentialen. Das Hankel'sche Elektrometer gewährt nur mässige Empfindlichkeit, hat aber eine sehr kleine Kapazität. Das Thomson'sche Elektrometer lässt sich empfindlicher einrichten, am empfindlichsten ist das Lippmann'sche Elektrometer, dessen Kapazität aber bedeutend, von der Ordnung eines Mikrofarad, ist. Man verfährt bei den erstgenannten Elektrometern so, dass man den Ausschlag, welchen ein Normalelement giebt, mit dem der zu untersuchenden Kette vergleicht, nachdem man sich der Proportionalität zwischen elektromotorischer Kraft und Ausschlag versichert hat. Das Lippmann'sche Elektrometer muss graduirt werden, da die Proportionalität zwischen dem zum Einstellen des Quecksilbers erforderlichen Druck und der elektromotorischen Kraft nur innerhalb ganz enger Grenzen besteht.

Sehr viel zweckmässiger als die oben beschriebenen Verfahren sind die, welche die Messung der elektromotorischen Kraft auf eine solche des Widerstandes zurückführen. Das Prinzip dieser Methoden ist von Poggendorff in seiner Kompensationsmethode gegeben. Man setzt der zu messenden elektromotorischen Kraft eine messbar veränderliche elektromotorische Kraft entgegen, und verändert diese so lange, bis beide sich aufheben. Die Kompensation kann an einem eingeschalteten Galvanometer oder Elektrometer erkannt werden.

Das Schema der Anordnung ist in Fig. 162 gegeben. E ist eine konstante Kette, deren elektromotorische Kraft grösser als die

zu messende sein muss; sie ist durch den Widerstand *ab* geschlossen. Die zu messende Kette π ist neben einem Galvanometer oder Elektrometer mit *a* verbunden; ein beweglicher Kontakt *c* wird so lange an dem Widerstande *ab* bewegt, bis das Messinstrument Null zeigt.

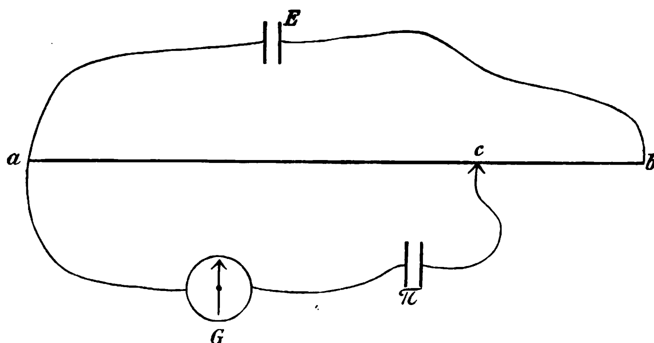


Fig. 162.

Eine Wiederholung dieser Bestimmung mit dem Normalelement ergiebt den gewünschten Werth, indem sich π zu der elektromotorischen Kraft π_0 des Normalelements verhält wie die Widerstände *ac* und ac_0, bei welchen beide Ketten kompensirt waren. Das Verfahren beruht darauf, dass das Potential von dem bei *a* angenommenen Nullwerth nach *b* ansteigt, und zwar proportional dem Bruchtheil *ac* des gesammten Widerstandes; man findet daher, wenn $\pi < \pi_0$ ist, stets irgendwo zwischen *a* und *b* einen Potentialwerth, welcher gleich π ist.

Die Herstellung des Widerstandes *ab* kann in mannigfaltiger Weise geschehen. Derselbe muss wenigstens einige Hundert Ohm betragen, damit die durch ihn geschlossene Kette *E* ihre elektromotorische Kraft möglichst lange ungeändert beibehält. Zur Zeit ist mir kein Material bekannt, welches in prismatischen oder cylindrischen Stäben von mindestens 50 cm Länge und von hinreichend gleichförmigem, einige tausend Ohm oder mehr betragendem Widerstande herstellbar wäre; ein solches würde die einfachste Lösung der Aufgabe ermöglichen, da es nur mit Skala und Schleifkontakt zu versehen wäre, um einen geeigneten Apparat abzugeben.

In meinem Laboratorium verwende ich folgende Anordnung[1]). In eine Hartgummiplatte werden zwei Schraubenklemmen und 21 oben abgerundete Stifte aus Messing von etwa 0.4 cm Durchmesser und 3 cm Länge eingeschraubt. Die Klemmschrauben *a*

1) Ostwald, Ztschr. f. ph. Ch. 1, 403. 1887.

und *b* werden mit den ihnen zunächst liegenden Stiften durch angelöthete, dicke Kupferdrähte leitend verbunden, ebenso die mit *o* bezeichneten Stifte. Dies geschieht an der Unterseite der Platte, an der die Stifte um etwa 1 cm hervorragen. Nun werden zwischen die Stifte einerseits neun Widerstände von je 100 Ohm, und andererseits zehn Widerstände von je zehn Ohm gelöthet, und das Ganze auf einen Kasten geschraubt, der die Drähte gegen Verletzung schützt. Neben die Stifte schreibt man die in der Fig. 163 angegebenen Zahlen, welche die Widerstände, von der Nullstelle gerechnet, angeben.

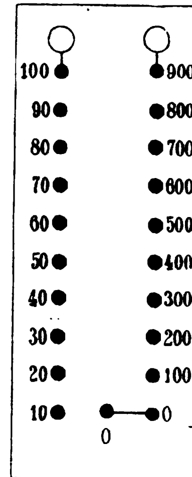


Fig. 163.

Auf die Stifte passen zwei röhrenförmige, des besseren Federns wegen aufgeschlitzte Stöpsel, die mit Griffen von Hartgummi und kleinen Klemmschrauben zum Befestigen von Draht versehen sind.

Durch diesen Gesammtwiderstand von 1000 Ohm wird ein Leclanché-Element geschlossen, nachdem noch ein Widerstand von 250 bis 300 Ohm zugeschaltet worden ist. Letzteren gleicht man so ab, dass zwischen den Klemmen *a* und *b* gerade 1 Volt Potentialunterschied besteht, was am bequemsten mittelst eines Ein-Volt-Elements (S. 233) geschieht. Werden die Stöpsel auf die Stifte *o* gesetzt, so besteht zwischen ihnen der Potentialunterschied Null. Jeder Schritt auf der linken Seite ergiebt für jeden Stift eine Erhöhung des Potentials um 0.01 V, jeder Schritt des anderen Stöpsels auf der rechten Seite eine Erhöhung um 0.1 V. Man ist also im Stande, jedes Potential zwischen 0 und 1 V in Stufen von 0.01 V herzustellen und zum Kompensiren zu verwenden.

Die Bruchtheile von 0.01 V werden bestimmt, indem man ähnlich wie bei der Waage die Ausschläge des Galvanometers oder Elektrometers für zwei Stellungen der Stöpsel abliest, welche um 0.01 V von einander verschieden sind, und den zu messenden Werth einschliessen. Für die meisten Zwecke genügt eine Schätzung auf ein Zehntel, also auf 0.001 V.

Um Potentiale über 1 V zu messen, verbindet man einen der beiden Stöpsel mit einer kleinen Batterie von 5 (oder nach Bedürfniss mehr) Ein-Volt-Elementen, welche auf einem Holzbrett neben 6 Stiften *a* bis *g* in der aus der Fig. 164 ersichtlichen Weise angeordnet sind. Die Stifte *f* und *g* sind mit einander und mit dem Zink des letzten Elements verbunden, der Platindraht geht mit dem

vom Zink des zweiten Elements kommenden Draht zum Stifte *e* und so fort. Auch hier ermöglichen zwei hohle, federnde Stöpsel, welche auf die Stifte gesetzt werden, jede beliebige Einschaltung.

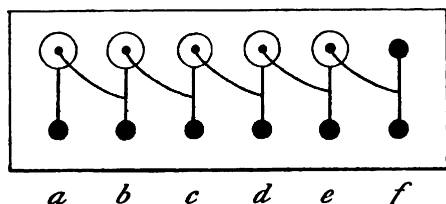


Fig. 164.

Befinden sich die Stöpsel auf *f* und *g*, so ist die Batterie ausgeschaltet, *e* und *f* ergiebt 1 V, *d* und *f* 2 V und so fort. Auch kann man jedes Element gegen das ganze Potential des Widerstandes, Fig. 163, schalten, und so einerseits die Klemmenspannung desselben gleich 1 V machen, andererseits die Elemente unter einander vergleichen, so dass der ganze Apparat dadurch in sich kontrollirbar ist.

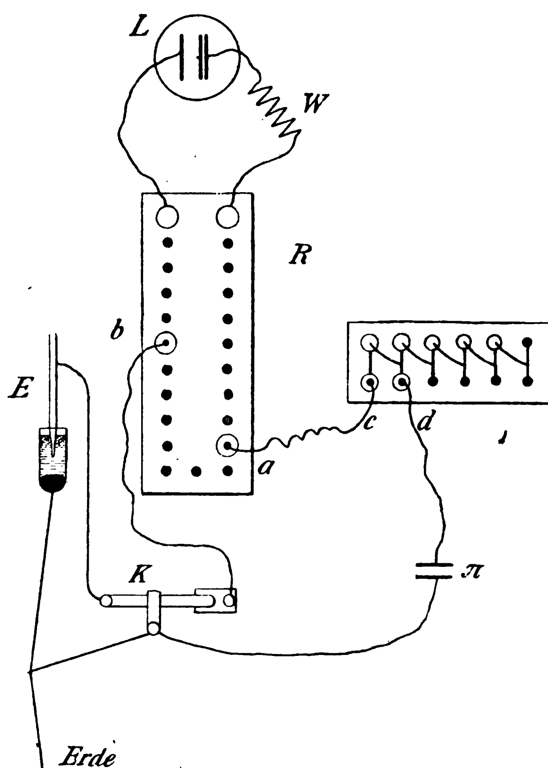


Fig. 165.

Als Elektrometer benutze ich die S. 243 und 245, beschriebenen Formen nach dem Prinzip des Lippmann'schen.

Die Gesammtschaltung des „Kompensations-Elektrometers" ist beistehend angegeben. Das Leclanché-Element *L* mit dem Hilfswiderstande *W* sendet seinen Strom durch den Widerstand *R* von 9 × 100 und 10 × 10 Ohm. Von den beweglichen Stöpseln *a* und *b* ist *a* mit dem Stöpsel *c* der Ein-Volt-Batterie verbunden, der andere Stöpsel derselben, *d*, leitet zu der zu untersuchenden Kette *π*, deren anderer Pol zur Erde abgeleitet ist. Die Erdleitung ist mit dem Elektrometer und mit dem mittleren Stück des

Elektrometerschlüssels K verbunden; die andere Leitung des Elektrometers geht zum Hauptarm des Schlüssels, dessen Kontaktplatte schliesslich zum Stöpsel b zurückführt. Drückt man auf den Knopf des Schlüssels, so ist der Kreis $E\,b\,a\,c\,d\,\pi\,E$ geschlossen, und das Elektrometer giebt an, ob π durch den Potentialunterschied ab (eventuell plus cd) kompensirt ist, oder nicht.

Sollen kleinere Potentialunterschiede, als 0,001 V zur Messung gelangen, so kann man durch Zuschaltung von 9000, resp. 99000 V, die durch Graphitstriche herzustellen sind, die Abstufung in der Potentialskala Fig. 163 auf ein Zehntel, resp. Hundertstel des Betrages bringen, so dass bis 0.0001, resp. 0.00001 V gemessen wird. Für die erste Schaltung reicht noch das Lippmann'sche Elektrometer in seiner ursprünglichen Form gut aus, für die zweite, die indessen kaum vorkommen dürfte, ist ein sehr empfindliches Galvanometer zu verwenden.

In diesen Fällen ist es indessen bequemer, auf die ursprüngliche Form des Drahtes mit Schleifkontakt zurückzugehen. Ein Manganindraht von 0.01 cm Durchmesser hat bei 100 cm Länge einen Widerstand von rund 50 Ohm. Spannt man ihn über einen Metermassstab, und fügt noch 12 m desselben Drahtes hinzu, so giebt ein Leclanché-Element, dessen elektromotorische Kraft unter diesen Umständen dauernd 1.3 V bleibt, für das ausgespannte Meter Draht sehr nahe 0.1 V und somit für jedes Millimeter 0.0001 V, und da noch Zehntel geschätzt werden können, 0.00001 V als Grenze der Messung. Um eine möglichst grosse Konstanz der Leclanché-Elemente zu haben, kann man mehrere neben einander schalten, wodurch jedes von ihnen nur durch einen Bruchtheil der vorhandenen 0.002 Amp. Strom in Anspruch genommen wird, doch ist dies nach meinen Erfahrungen kaum erforderlich.

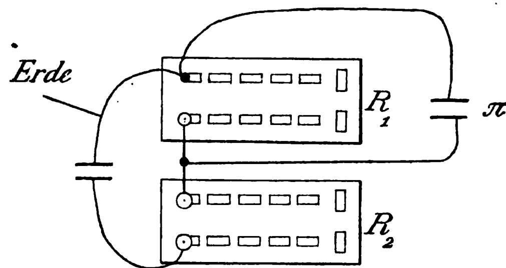


Fig. 166.

Mit etwas grösseren Mitteln erreicht man ähnliches, wenn man zwei übereinstimmende Widerstandssätze R_1 und R_2 neben einander schaltet, und durch sie den Strom des Arbeitselements schliesst. Hat man zunächst aus R_2 alle Stöpsel entfernt, und in R_1 alle eingesetzt, so wird das ganze Potentialgefälle in R_2 liegen, und in π das Potential Null herrschen. Entfernt man nun aus R_2 Stöpsel

und setzt sie auf die entsprechenden Stellen in R_1, so verhält sich das Potential π zu dem Gesammtpotential π_0 wie der in R_1 eingeschaltete Widerstand r zu dem Gesammtwiderstand R, und man kann innerhalb der Abstufungen des Widerstandssatzes jeden Bruchtheil von π_0 nach π verlegen. Es ist dasselbe Prinzip, wie bei dem ausgespannten Draht mit Schleifkontakt, welches erfordert, dass der gesammte Widerstand des Stromkreises konstant ist.

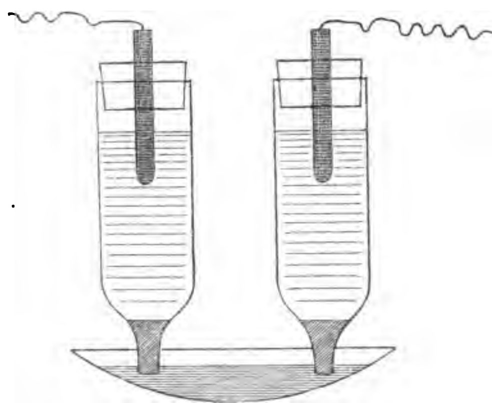
Allgemeines über Potentialunterschiede. Die Potentialunterschiede elektromotorisch thätiger Zusammenstellungen setzen sich additiv aus so viel Gliedern zusammen, als Berührungsstellen von verschiedenen Stoffen vorhanden sind. Von solchen Potentialsprüngen sind die zwischen verschiedenen Metallen geringfügig, und bewegen sich um einige Tausendstel Volt oder Millivolt. Zwischen Lösungen sind sie etwas grösser, doch lassen sie sich in engen Grenzen halten, wenn man als Elektrolyte solche wählt, deren Ionen möglichst gleiche Wanderungsgeschwindigkeit haben, und wenn man verdünnte Lösungen, womöglich von aquimolekularer Konzentration anwendet. Die grössten Potentialsprünge finden sich an den Berührungsstellen von Metallen mit Elektrolyten.

Da diese Potentialunterschiede sowohl von der Natur des Metalls, wie von der Konzentration der Ionen desselben Metalls im Elektrolyten abhängig sind, so hat man dafür Sorge zu tragen, dass die Konzentration der fraglichen Ionen eine bestimmte ist, da der Werth sonst schlecht definirt ist. Daher kann z. B. von einem bestimmten Potentialunterschiede zwischen Zink und verdünnter Schwefelsäure nicht wohl die Rede sein, denn dieser hängt davon ab, wie viel Zinkionen in der Schwefelsäure vorhanden ist. Sofort nach dem Eintauchen löst sich unter allen Umständen etwas Zink auf; wie viel, hängt aber von Zufälligkeiten ab, und dementsprechend schwankt der Potentialunterschied innerhalb weiterer oder engerer Grenzen.

Ferner hat häufig der Zustand der Oberfläche des Metalls einen merklichen Einfluss auf die beobachteten elektromotorischen Kräfte. Wenn es im übrigen thunlich ist, erscheint es daher am besten, das Metall als flüssiges Amalgam zu verwenden, da alsdann der Zustand der Oberfläche eindeutig bestimmt ist. Solche Amalgame kann man entweder direkt durch Auflösen des Metalls in Quecksilber herstellen, oder auch, und das ist in vielen Fällen bequemer, durch Elektrolyse, indem man durch eine Lösung, die das fragliche Metall als Salz enthält, einen Strom mittelst einer Kathode von

Quecksilber und einer Anode von Platindraht leitet. Aus Messungen der Stärke und Dauer dieses Stromes kann man die Menge des ausgeschiedenen Metalles nach dem Faraday'schen Gesetz berechnen. Die elektromotorische Kraft von Amalgamen ist von der der aufgelösten Metalle nur sehr wenig verschieden, ändert sich aber etwas mit dem Gehalt, weshalb man gegebenenfalls diesen angeben muss.

Sollen Metalle als solche angewendet werden, so ist die Anordnung Fig. 167 zweckmässig. Röhren von 1—2 cm Weite werden ausgezogen und abgeschnitten, worauf man das schmale Ende durch Einstopfen von Papierfasern (mit Wasser geschütteltes Filtrirpapier) verschliesst. In das Röhrchen wird der Elektrolyt gegossen, und in diesen mittelst eines Stopfens die drahtförmige Elektrode gesetzt. Die Lösung durchdringt den Papierstopfen, und indem man die Röhre mit diesem Ende in eine leitende Flüssigkeit setzt, kann man beliebige Verbindungen herstellen, ohne eine Verunreinigung des Inhaltes befürchten zu müssen. Die Fig. 167 zeigt, wie zwei derartige Halb-Elemente mittelst einer in ein Uhrglas gegossenen leitenden Flüssigkeit mit einander verbunden sind.


Fig. 167.

Natürlich lassen sich derartige Zusammenstellungen noch auf vielfältige andere Weise herstellen. Ausgedehnter Anwendungen dabei sind baumwollene Dochte fähig, die man mit den fraglichen Elektrolyten tränkt, und zur Ableitung und Verbindung benutzt. Allzu schmale und lange Flüssigkeitsleitungen soll man aber vermeiden, da bei dem entsprechenden sehr grossen Widerstand das Kapillarelektrometer träger und infolge der stets vorhandenen Nebenschlüsse unempfindlicher wird.

Normal-Elektroden. Um Potentialunterschiede zwischen einer Elektrode und einem Elektrolyt zu messen, muss man mindestens noch eine Elektrode und meist noch einen Elektrolyt hinzufügen, um die metallische Verbindung mit dem Elektrometer herstellen zu können. Es ist daher zweckmässig, für solche Zwecke stets eine und dieselbe Hilfs- oder Bezugselektrode zu benutzen, um alle Unbe-

stimmtheit aus den beobachteten Werthen zu entfernen. Auch ist dies nöthig, wenn man veränderliche Potentialunterschiede (z. B. bei der Polarisation) untersucht, da man sonst nicht feststellen kann, welche von den beiden polarisirten Elektroden die Aenderungen erfährt.

Am meisten hat als Normalelektrode bisher amalgamirtes Zink in konzentrirter Zinksulfatlösung gedient, doch ist diese Wahl aus mehreren Gründen nicht ganz zweckmässig. Durch grosse Gleichförmigkeit und vielseitige Anwendbarkeit haben sich in letzter Zeit in meinem Laboratorium Quecksilber-Kalomel-Elektroden bewährt, denen ich die Form Fig. 168 gegeben habe.

In eine weitmündige Flasche wird auf den Boden reines Quecksilber gegossen; darüber kommt etwas Kalomel und eine normale Chlorkaliumlösung. Auf das vollständig gefüllte Glas wird ein Gummistopfen gesetzt, welcher zwei Röhren trägt. Die eine gerade Röhre ist am Ende mit einem eingeschmolzenen kurzen Platindraht versehen; giesst man einen Tropfen Quecksilber hinein, so ist ein in die Röhre gesteckter Leitungsdraht dadurch mit dem Quecksilber im Glas verbunden, ohne dass dies einer Verunreinigung ausgesetzt ist. Die zweite, rechtwinklig gebogene Röhre trägt einen Gummischlauch von etwa 10 cm Länge, der am Ende mit einem hakenförmig gebogenen Stück Glasrohr versehen ist; alles ist mit der Chlorkaliumlösung angefüllt. Man setzt durch das Hakenrohr diese Elektrode mit dem zu untersuchenden Elektrolyt, und durch die gerade Glasröhre mit dem Elektrometer in Verbindung; der Quetschhahn dient, um beim Nichtgebrauch der Elektrode die Verdunstung und die Verunreinigung des Inhalts durch Diffusion zu verhindern.

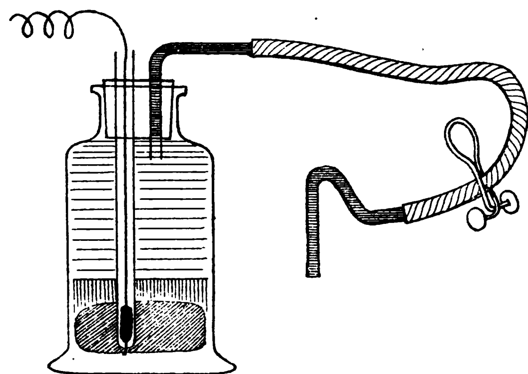


Fig. 168.

Der Potentialunterschied zwischen dem Quecksilber und dem Chlorkalium ist nach dem, was man zur Zeit darüber weiss, gleich 0.560 V, derart, dass das Quecksilber positiv, das Chlorkalium negativ ist. Dieser Betrag ist unter Berücksichtigung des Zeichens von dem gemessenen gesammten Potentialunterschiede abzuziehen, um

den Werth an der anderen Elektrode zu finden. Hat sich z. B. ergeben, dass Zink in Zinksulfat mit der Kalomel-Elektrode verbunden 1.10 V ergiebt, so ist zu schliessen, dass zwischen Zink und Zinksulfat ein Potentialunterschied von 1.10 — 0.56 = 0.54 V besteht, und zwar so, dass das Zinksulfat um diesen Betrag positiv gegen das Metall ist.

Widerstand. Die Wheatstone'sche Brücke. Für die meisten Widerstandsbestimmungen ist die von Wheatstone angegebene Verzweigung am zweckmässigsten zu benutzen. Sie besteht aus vier Widerständen *a b c d*, welche zu zwei Paaren neben einander in den Stromkreis geschaltet und quer durch ein Galvanometer *G* verbunden sind. Besteht das Verhältniss $\frac{a}{b} = \frac{c}{d}$, so ist das Galvanometer stromlos. Die Verhältnisse sind am vortheilhaftesten, wenn alle Zweige denselben Widerstand haben.

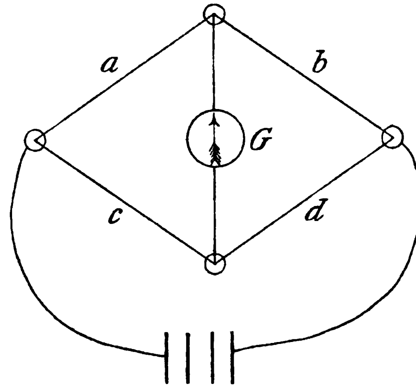


Fig. 169.

Macht man $a = n c$, so kann man $b = n d$ bestimmen.

Praktisch führt man die Wheatstone'sche Brücke in mancherlei Gestalt aus. Für allgemeine Zwecke, Herstellung von Drahtwiderständen und dergl. ordnet man an der Stelle von *a* und *c* auswechselbare Widerstände von 1, 10 und 100 Ohm an; in *b* kommt ein Widerstandssatz und in *d* der zu messende Widerstand. Man stöpselt den Widerstandssatz in *b* so, dass das Galvanometer stromlos ist. Durch Benutzung der möglichen Widerstandsverhältnisse 1, 10, 100, 0.1, 0.01 kann man den Bereich des Widerstandssatzes um das hundertfache vergrössern oder verkleinern.

In den Zweig, welcher die Batterie (ein Leclanché-Element) enthält, ist ein einfacher federnder Kontakt (Fig. 153) eingeschaltet, durch den der Strom stets nur den Augenblick geschlossen ist, während dessen man das Galvanometer beobachtet. Kennt man den zu messenden Widerstand noch nicht annähernd, so dass die Brücke anfangs möglicherweise sehr falsch steht, so ist es gut, durch einen vor das Galvanometer geschalteten Nebenschluss dieses zunächst unempfindlich zu machen. Nachdem die annähernde Einstellung ge-

funden ist, entfernt man den Nebenschluss und führt die Messung bei voller Galvanometerempfindlichkeit zu Ende.

Die Verbindungen zwischen den verschiedenen Widerständen der Brücke müssen widerstandsfrei sein, dagegen beeinflusst ein schlechter Kontakt der Galvanometer- wie der Batteriedrähte nur die Empfindlichkeit, nicht die Richtigkeit der Einstellung. Man macht davon Gebrauch, wenn man aus irgend einem Grunde Schleifkontakte anwenden muss: solche sind stets an das Ende der Galvanometer- oder Batterieleitung zu legen, und nie an die Verbindungen der Widerstände unter sich.

Die sichersten Kontakte sind Quecksilbernäpfe, dann folgen eingeschliffene Stöpsel, wie sie von W. Siemens bei den von ihm konstruirten Widerstandssätzen eingeführt worden sind, und allgemeine Verbreitung gefunden haben. Klemmschrauben sind weniger sicher. Stets muss man auf metallische Reinheit der in Berührung gebrachten Flächen bedacht sein; man reinigt mit der Feile oder einem Stückchen Schmirgelleinen.

Von allen elektrischen Massgrössen lassen sich Widerstände am leichtesten und genauesten herstellen und aufbewahren. Es ist daher am zweckmässigsten, anderweitige elektrische Messungen nach Möglichkeit auf die Messung von Widerständen zurückzuführen, was in ausgedehntem Masse ausführbar ist.

Man kommt sehr oft in die Lage, für bestimmte Zwecke gegebene Widerstände herstellen zu müssen. Allgemein wird diese Aufgabe durch die Widerstandssätze nach dem System der Gewichtssätze, wie sie von W. Siemens eingeführt worden sind, gelöst. Doch würden dazu in einem besuchteren Laboratorium so viele Sätze nöthig sein, dass man gut thut, sich auf die Herstellung von Widerständen bestimmten Betrages einzurichten.

Für die meisten Zwecke dient mit Seide isolirter Draht. Früher wurde fast ausschliesslich Neusilber benutzt; gegenwärtig vermeidet man zinkhaltige Legirungen und benutzt Kupfer-Mangan, „Manganin“, oder Kupfer-Nickel, „Konstantan“. Die erste Legirung besitzt den Vorzug, dass ihr Temperaturkoëffizient ausserordentlich klein ist; sie muss aber gegen oxydirende Wirkungen geschützt werden, da das Mangan sonst rostet. „Konstantan“ hat einen etwas grösseren Temperaturkoëffizienten, ist aber sehr beständig.

Sollen die Widerstände, wie bei den Aufgaben der physikalischen Chemie fast immer genügend ist, auf 0.0005 bis 0.001 richtig sein, so ist ihre Herstellung eine leichte Arbeit. Man wählt einen passenden Draht, so dass die erforderliche Länge nicht weniger als

2 m beträgt, bestimmt für ein Meter den Widerstand auf 0.01 genau, und berechnet, welche Länge für den gewünschten Werth erforderlich ist. Diese Länge wird mit 10 cm Ueberschuss abgeschnitten, und in der Wheatstone'schen Brücke abgeglichen.

Die erforderliche Schaltung ist beistehend angedeutet. Von den vier Zweigen der Wheatstone'schen Brücke werden drei durch passende Stücke desselben Drahtes von annähernd demselben Widerstande, wie der zu kopirende gebildet. In den vierten Zweig ist eine Wippe gesetzt, welche einerseits den Normalwiderstand *N*, andererseits die Kopie *w* einzuschalten gestattet.

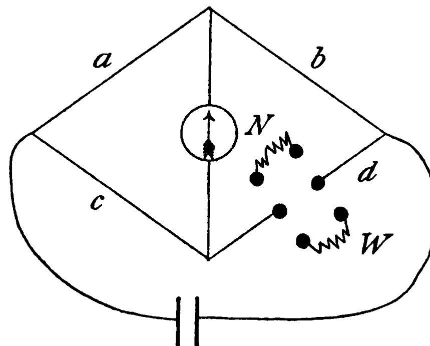
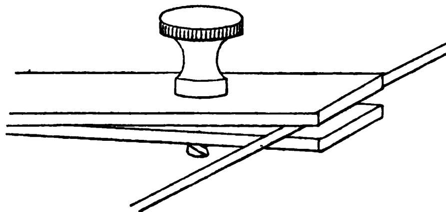


Fig. 170.

Man gleicht zunächst die Brücke mit *N*ab, am bequemsten, indem man die beiden Zweige *ba* und *ac* durch ein Stück Draht von 10 bis 20 cm Länge verbindet, auf dem der vom Galvanometer kommende Draht gleitend verschoben und festgeklemmt werden kann. Dann wird die Wippe umgelegt, und der Widerstand *w* so lange verändert, bis die Brücke wieder im Gleichgewicht ist. Zur Sicherheit macht man noch eine Beobachtung mit *N*, und eine mit *w*.

Um das Verlängern und Verkürzen des Drahtes *w* bequem bewerkstelligen zu können, nimmt man seine Enden zwischen zwei stark federnde Klammern aus Kupfer (Fig. 171), die an der Wippe angebracht sind. Nach erreichtem Ausgleich wird der Draht unmittelbar an der Klammer umgeknickt, so dass man die Länge auf einige Zehntel Millimeter genau festgelegt hat.


Fig. 171.

Für die praktische Ausführung solcher Abgleichungen dient ein Brett, welches die erforderlichen Klemmschrauben, Quecksilbernäpfe und Verbindungen in der durch Fig. 172 dargestellten Weise trägt. Die schwarzen Kreise stellen Quecksilbernäpfe, die weissen Klemmschrauben dar. Zwischen 1 und 9 ist ein Manganindraht gespannt, auf welchem eine Klemmschraube verschoben werden

kann; von dieser und der Klemmschraube *G*, welche mit dem Quecksilbernapf 3 leitend verbunden ist, gehen die Drähte zum Galvanometer. Die Batteriedrähte führen unter Einschaltung eines in der Nähe des Beobachters angebrachten Tasters zu den Klemmschrauben *B*, *B*, welche mit den Quecksilbernäpfen 2 und 8 verbunden sind. Zwischen 1 : 2, 2 : 3 und 8 : 9 kommen drei unter sich und mit dem zu kopirenden Widerstand *N* annähernd gleiche Widerstände; der letztere *N* wird mit 4 und 6 durch starke Drähte verbunden, und nachdem die Verbindungen 3 : 4 und 6 : 8 durch zwei Draht-

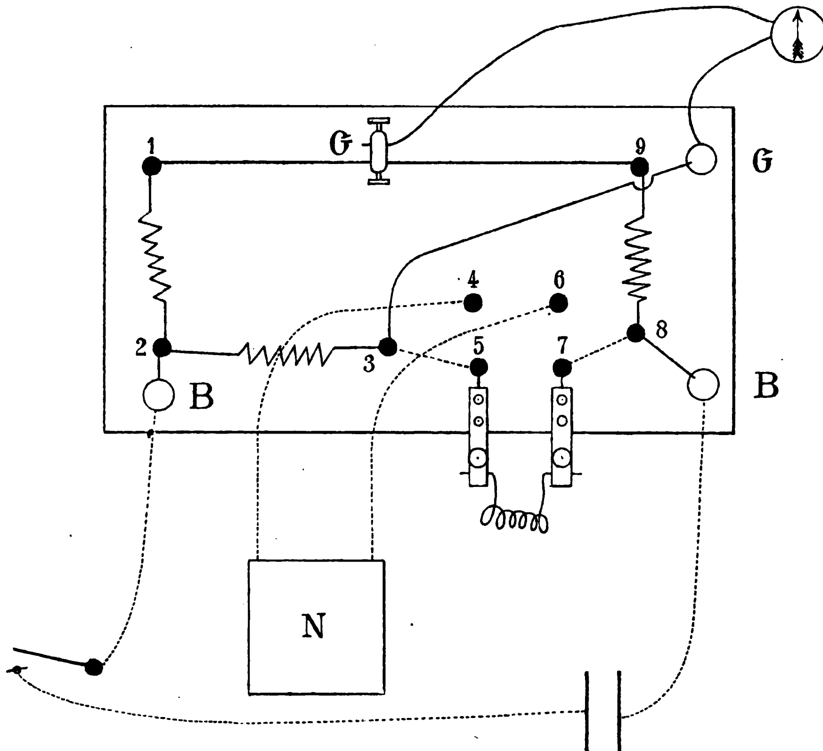


Fig. 172.

bügel hergestellt sind, bringt man die Brücke durch Verschieben der Klemmschraube *G* längs dem Draht ins Gleichgewicht. Dann werden die Bügel nach 3 : 5 und 7 : 8 gelegt, man klemmt zwischen die Klammern den abzugleichenden Widerstand *w* und ändert diesen so lange, bis die Brücke wieder im Gleichgewicht ist. Durch erneute Einschaltung von *N* überzeugt man sich, dass das ursprüngliche Gleichgewicht nicht gestört ist, resp. stellt es von neuem her,

und bewirkt schliesslich nach Einschalten von *w* die endgültige Abgleichung. Hat man den Apparat einmal hergerichtet, so geht diese Arbeit sehr leicht, und man kann sich in kurzer Frist eine grössere Anzahl von Widerständen herstellen, deren Fehler unter 0.1 % liegen.

Des bequemeren Handhabens wegen werden die Widerstände aufgewickelt. Hölzerne oder andere Spulen sind nur für beträchtliche Drahtlängen nöthig. Kürzere Drähte biegt man in der Mitte zusammen und wickelt die beiden Theile gemeinsam um den Finger oder um ein cylindrisches Stück Holz. Die erhaltene Rolle wird abgestreift, mit etwas dünnem Bindfaden festgebunden und mit geschmolzenem Paraffin getränkt. Nach dem Erstarren hat man ein kompaktes, bequem zu handhabendes und zu befestigendes Stück. Die Enden des Drahtes werden hinreichend lang gelassen, um die Regulirung und Befestigung bewerkstelligen zu können. Man thut wohl, die letzte Abgleichung erst nach dieser Vorbereitung zu unternehmen.

Zu weiterem Gebrauch sind die Widerstände an dicke Kupferdrähte, Messingklötze, oder die anderen vorhandenen Apparatentheile zu befestigen, zwischen welchen sie zur Geltung kommen sollen. Die Befestigung geschieht entweder durch Klemmen oder Löthen; letzteres ist der Unveränderlichkeit wegen vorzuziehen.

Löthen. Man unterscheidet Weich- und Hartloth. Ersteres besteht aus Zinn und Blei und schmilzt bei sehr niedriger Temperatur; das andere wird für unsere Zwecke am besten dargestellt, indem man eine silberne Scheidemünze mit etwa dem gleichen Gewicht Messing auf Kohle vor der Gebläseflamme zusammenschmilzt, und den erstarrten Tropfen unter gelegentlichem Ausglühen auf dem Ambos zu dünnem Blech aushämmert. Weichloth ist sehr bequem anzuwenden, gewährt aber nur geringe Festigkeit, Hartloth schmilzt viel schwerer, ist aber zähe und gestattet die gelötheten Stellen zu hämmern, zu biegen und sonst zu bearbeiten.

Um mit Weichloth zu löthen, bedarf man eines Löthmittels. Für Messing und Zink dient am bequemsten als Löthwasser eine Lösung von Chlorzink, mit welcher man die zu löthenden Gegenstände bestreicht. Kupfer wird mit Salmiak gelöthet. Handelt es sich um die Vereinigung kleiner Stücke, so ist es am einfachsten, diese in der gewünschten gegenseitigen Lage zu befestigen, sie an der Löthstelle mit Löthwasser zu benetzen und sie unter Berührung mit einem Stückchen Loth in der Flamme so lange zu erhitzen, bis das Loth schmilzt. Es zieht sich dann sofort

kapillar in die Fuge hinein. Man lässt erkalten, am besten unter Aufspritzen von Wasser, und reinigt die gelöthete Stelle gut von den Resten des Chlorzinks.

Grössere Gegenstände, welche man nicht in der Flamme erwärmen kann, werden mit dem Kolben gelöthet. Der Löthkolben besteht aus einem prismatischen Kupferblock mit einer Schneide oder Spitze (für unseren Zweck wählen wir die kleinsten Formen von 4—6 cm Länge), der an einem eisernen Stabe mit hölzernem Griff befestigt ist. Man erhitzt den Kolben, bis das Loth leicht darauf schmilzt und reibt die Schneide mit etwas Loth auf einem Stück Salmiak hin und her, wodurch sie gut verzinnt wird. Die Löthfuge wird wieder mit Löthwasser bestrichen, man nimmt mit dem Kolben einen Tropfen Loth auf, und führt ihn reibend die Löthfuge entlang, wodurch die berührten Stellen heiss genug werden, um das Loth anzunehmen, und sich zu vereinigen.

Ist ein kleiner Gegenstand an einen grossen zu löthen, z. B. der dünne Draht einer Widerstandsrolle an einen messingenen Zapfen, so bestreicht man zuerst die Stelle des grossen Gegenstandes, an welcher die Löthung erfolgen soll, mit Löthwasser und verzinnt sie mit dem Kolben. Dann wird der mit einer Spur Löthwasser benetzte Gegenstand (Draht oder dergl.) an die Stelle gebracht, und durch eine augenblickliche Berührung mit dem gut verzinnten Kolben festgelöthet. Sind an demselben Stück wiederholte Löthungen vorzunehmen, so werden sie alle zuerst verzinnt, ehe man mit dem Anlöthen der einzelnen Stücke beginnt.

Da das Zinn-Bleiloth nur eine sehr geringe Scheer- und Bruchfestigkeit hat, so müssen die zu löthenden Gegenstände, wenn sie einige Gewalt auszuhalten haben, so zu einander gepasst werden, dass die Löthungen möglichst ausgedehnt sind, und dass womöglich schon abgesehen von der Löthung ein gewisser Halt vorhanden ist. Einen Draht wird man z. B. nicht stumpf (Fig. 173 a) an einen Stab löthen, sondern entweder ihn rechtwinkelig biegen, das abgebogene Stück flach klopfen, und dieses anlöthen (Fig. 173 b), oder noch besser ein Loch vorbohren, und ihn in diesem festlöthen (Fig. 173 c).

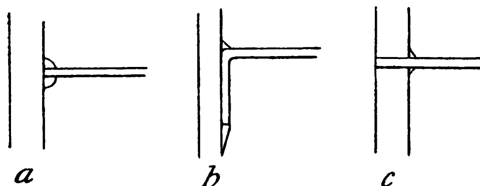


Fig. 173.

Das Löthen mit Hartloth ist anzuwenden, wenn die gelöthete Stelle höhere Temperatur, einige hundert Grad, zu ertragen hat,

oder wenn sie mechanisch hinlänglich widerstandsfähig sein muss, also gebogen, gehämmert oder sonst bearbeitet werden soll. Im Laboratorium benutzt man dazu am bequemsten die Gasgebläselampe, wodurch die harte Löthung nicht viel umständlicher wird, als die weiche.

Man fügt die zu löthenden Stellen, die gut zu einander passend bearbeitet sein müssen, zusammen und erhält sie durch Zusammenbinden mit dünnem Eisendraht oder sonst auf geeignete Weise in ihrer Stellung. Die Fuge wird schwach benetzt und mit entwässertem Borax bepudert. Man lagert dann das Stück auf eine grosse Holzkohle und legt noch einige Stücke Kohle darüber, um die Hitze zusammenzuhalten, thut dann einige ganz kleine Schnitzel Hartloth (S. 263) an die Fuge und richtet die Gebläseflamme auf das Stück, wobei man zunächst vermeidet, die Lothstückchen zu treffen. Sowie der Borax geschmolzen ist, werden diese hinreichend fest gehalten, dass man die Flamme auf die Fuge richten kann. Das Fliessen des Lothes giebt sich durch eine plötzliche Bewegung an der Stelle und das Aufglänzen der metallischen Oberfläche zu erkennen; man entfernt dann die Flamme und lässt erkalten.

Beim Löthen hat man immer darauf zu achten, dass die Stellen, an denen das Loth fliessen soll, metallisch sauber sind. Im übrigen folgt das flüssige Loth den Gesetzen der Kapillarwirkung, zieht sich also selbstthätig in Fugen und Ritzen, falls es nur die Möglichkeit hat, das Metall zu benetzen, was eben durch das Löthmittel, Chlorzink oder Borax bewirkt wird. Nach dem Löthen sind die Reste des Löthmittels sorgfältig zu entfernen. Mit Weichloth gelöthete Stellen an elektrischen und anderen Apparaten, welche mit Quecksilber in Berührung kommen können, müssen gefirnisst werden, denn das Loth wird durch etwas Quecksilber so weich, dass man es zwischen den Fingern zerdrücken kann, und alle Verbindungen werden dadurch ganz unzuverlässig.

Leitfähigkeit der Elektrolyte. Widerstandsbestimmungen von Elektrolyten leiden unter der Schwierigkeit, die Polarisation an den Elektroden unschädlich zu machen. Von den dafür vorgeschlagenen Methoden ist die von F. Kohlrausch angegebene, auf der Anwendung von Wechselströmen beruhende den anderen in Bezug auf Bequemlichkeit der Ausführung bei ausreichender Genauigkeit so weit überlegen, dass sie für unsere Zwecke allein in Betracht kommt.

Sie beruht darauf, dass bei der Anwendung schnell wechselnder Ströme von entgegengesetzt gleichem Betrage die Polarisation

sehr vermindert, und unter leicht herzustellenden Verhältnissen praktisch auf Null gebracht werden kann. Man wendet die Wheatstone'sche Brücke an, erzeugt die Wechselströme durch ein kleines Induktorium und konstatirt die Stromlosigkeit der Brücke durch ein Telephon. Das Schema der Versuchsanordnung ist beistehend gezeichnet.

J ist das Induktorium, dessen Wechselströme sich bei *a* und *b* verzweigen; sie durchlaufen einerseits den Messdraht *adb*, andererseits den Rheostaten *R* und den zu messenden Flüssigkeitswiderstand *W*. Zwischen *c* und dem verschiebbaren Kontakt *d* ist das Telephon eingeschaltet. Man stellt im Rheostaten einen Widerstand von derselben Grössenordnung ein, wie ihn die Flüssigkeit besitzt, und bewegt dann den Kontakt *d* so lange, bis das Telephon schweigt. Alsdann geht kein Antheil der Wechselströme durch *cTd* und es verhalten sich die Widerstände $W : R$ wie $db : ad$, oder es ist $W = R\frac{db}{ad}$. Kohlrausch hat den Messdraht *ab* schraubenförmig um einen Cylinder aus isolirendem Material gewickelt, um ihm eine für die Genauigkeit der Ablesung günstige grössere Länge geben zu können, ohne den Apparat durch zu grosse Ausdehnung unhandlich zu machen. Für die meisten Messungen, bei denen die übrigen Versuchsfehler erheblicher sind, als die Einstellungsfehler, reicht man indessen mit einem 100 cm langen, gerade ausgespannten Draht an Stelle der „Brückenwalze" von Kohlrausch aus.

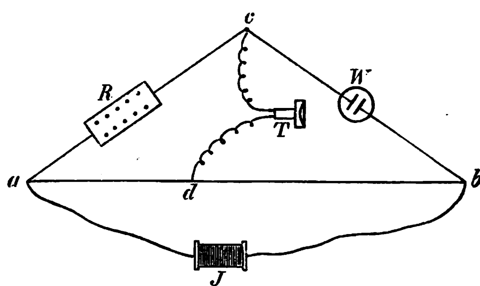


Fig. 174.

In der Gestalt, wie die Methode von Kohlrausch in meinem Laboratorium seit einer Anzahl von Jahren verwendet wird[1]), besteht der Apparat aus folgenden Theilen: Induktionsapparat, Messbrücke, Vergleichswiderstand, Gefäss für den Elektrolyten, Telephon; eine grosse Bequemlichkeit gewährt endlich, wenn viele Bestimmungen nacheinander ausgeführt werden sollen, ein Thermostat.

Der Induktionsapparat muss klein sein und nicht viele Windungen haben. Ein grosser Theil der Misserfolge, welche einzelne Physiker mit dem Verfahren von Kohlrausch hatten, liegt

1) Ztschr. f. ph. Ch. 2, 561. 1888.

daran, dass sie zu grosse Induktionsapparate angewendet haben. Solche setzen eine relativ grosse Elektricitätsmenge in Bewegung, so dass für jeden Stromstoss die Polarisation an den Elektroden grösser wird, als nach den Voraussetzungen des Verfahrens statthaft ist. Ein Grund für die Anwendung grosser Induktorien liegt bei der grossen Empfindlichkeit des Telephons nicht vor, so dass in der That die kleinen, wohlfeilen Induktorien, wie sie zu medizinischen Zwecken fabrizirt werden, nach meinen Erfahrungen die geeignetsten sind. Man muss dafür sorgen, dass die Feder des Unterbrechers recht schnelle Schwingungen macht; für hohe Töne ist das Telephon weit empfindlicher, als für niedrige, und ein Laut ähnlich dem Singen einer Mücke gestattet weit besseres Arbeiten, als tiefe oder gar schnarrende Töne. Auch ist es zweckmässig, die metallene verschiebbare Hülse, welche zwischen der primären Spule und dem Eisenkern vorhanden zu sein pflegt, zu entfernen; auch dadurch werden die Töne besser hörbar, indem alsdann die elektrischen Schwingungen mehr von der reinen Sinusform (die am schlechtesten gehört wird) abweichen und die Obertöne sich stärker entwickeln. Zum Betriebe eines solchen Induktoriums genügen ein oder zwei Leclanché-Elemente auf lange Zeit.

Die Messbrücke besteht aus einem 100 cm langen, über einen in Millimeter getheilten Massstab ausgespannten Platindraht, über welchen mittelst eines auf dem Massstabe gleitenden Schlittens ein Kontakt geführt werden kann. Zum Kalibriren des Drahtes dient zweckmässig das Verfahren von Strouhal und Barus[1]), welches folgendermassen ausgeführt wird.

Man stellt zehn annähernd gleiche Widerstände aus Neusilberdraht her, deren Gesammtbetrag annähernd dem Widerstande des

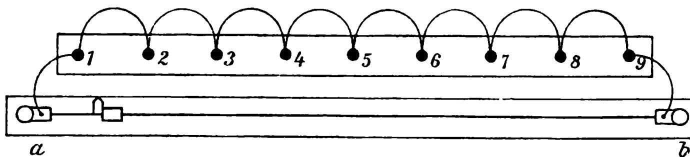


Fig. 175.

Platindrahtes gleich kommt, indem man gleich lange Stücke eines passenden Drahtes an den Enden mit angelötheten Stücken starken Kupferdrahtes versieht, welche man amalgamirt. Parallel der Mess-

1) Wied. Ann. 10, 326. 1880.

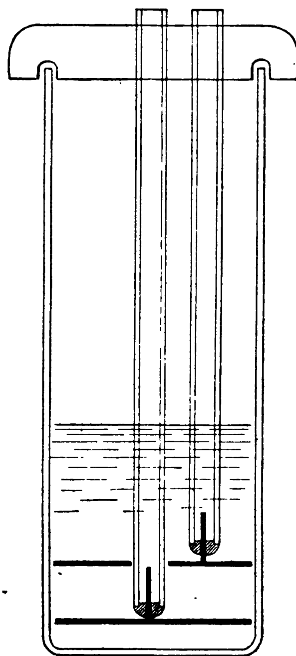
brücke wird eine hölzerne Latte hingelegt, welche in je 11 cm Entfernung neun Quecksilbernäpfe enthält, und die zehn Widerstände werden der Zeichnung (Fig. 175) entsprechend gleichlaufend mit dem Messdraht angeordnet. Nun werden die Leitungsdrähte des Induktoriums mit den Enden *a* und *b* verbunden; man bringt die Leitungen des Telephons in den Quecksilbernapf 1 und an den Schlitten der Brücke und sucht mittelst desselben den Ort auf, wo der Ton verschwindet. Nun wird der erste mit irgend einem Abzeichen versehene Widerstand *r* mit dem vertauscht, welcher bis dahin zwischen 1 und 2 war; man bestimmt die Stellung des Schlittens, indem die Telephonleitung einmal mit 1, sodann mit 2 verbunden ist, und notirt den Unterschied der Ablesungen. Derselbe Widerstand *r* wird nun zwischen 2 und 3 gebracht und wie früher verfahren, bis man schliesslich *r* zwischen 9 und *b* hat, wo statt der beiden Ablesungen wieder nur eine, mit der Telephonleitung in 9, nöthig ist. Durch diese Messungen hat man auf dem Messdraht zehn gleichwerthige Stücke bestimmt, von denen jedes nahezu ein Zehntel des Ganzen ist. Man addirt alle zehn Werthe, theilt die Differenz gegen 100 cm in zehn Theile und korrigirt jeden Einzelwerth um diesen Betrag, so dass nunmehr die Summe genau 100 cm ausmacht. Addirt man nun noch folgeweise die einzelnen korrigirten Strecken in der Weise 1, 1 + 2, 1 + 2 + 3, ..., so hat man in den erhaltenen Zahlen die Punkte, welche den aufeinander folgenden Zehnteln des Messdrahtes entsprechen, und die Unterschiede dieser Werthe gegen 10, 20, 30, ... cm sind die an den entsprechenden Stellen anzubringenden Korrekturen. Ergiebt sich z. B. als Summe der drei ersten Strecken 29.87 cm, so ist jeder Ablesung in der Nähe von 30 cm die Korrektionsgrösse + 0.13 hinzuzufügen. Für die zwischenliegenden Stellen des Messdrahtes kann man die Korrektionsgrösse einfach interpoliren.

Die Korrektionsgrössen schreibt man zweckmässig an den entsprechenden Stellen auf den Massstab und bringt sie an den gemachten Ablesungen vor dem Niederschreiben des Resultates an.

Als Vergleichswiderstand dient ein gewöhnlicher Widerstandskasten. Will man sich auf das Nothwendigste beschränken, so genügen die Widerstände 10, 100, und 1000 Ohm, doch gewährt ein vollständiger Rheostat bis 2000 oder 10000 Ohm wesentliche Vortheile. Die besseren gegenwärtig im Handel befindlichen Widerstandssätze sind meist so gut abgeglichen, dass die Fehler weniger als 0.001 betragen und für die vorliegenden Zwecke vernachlässigt werden können.

Aufgespulte Drahtwiderstände, wie sie fast ausschliesslich verwendet werden, gestatten keine guten Messungen mehr, wenn ihr Betrag 2000 bis 5000 Ohm überschreitet, indem das Minimum im Telephon undeutlich wird. Die Ursache davon ist meist in der Selbstinduktion gesucht worden, doch wird diese bei der Anfertigung dadurch möglichst eingeschränkt, dass die Widerstände „bifilar" gewickelt werden, derart, dass der Draht von der Mitte aus zweifädig aufgespult wird, wodurch überall entgegengesetzt gerichtete Ströme nebeneinander liegen, die sich in ihrer Fernewirkung nahezu aufheben. Chaperon[1]) hat nach dem Vorgange von F. Kohlrausch darauf hingewiesen, dass die elektrostatische Kapazität der Widerstandsspulen störend viel mehr ist, als ihre Selbstinduktion. Dadurch, dass er die Widerstände einfädig, aber so spulte, dass in jeder folgenden Lage der Sinn der Wickelung umgekehrt wurde, erhielt er Widerstände, welche bis zu 100000 Ohm gute Minima gaben.

Da die Leitfähigkeit elektrolytischer Lösungen zwischen sehr weiten Grenzen verschieden ist, so ist das Widerstandsgefäss zweckmässig in verschiedenen Formen auszuführen. In den meisten Fällen kommen verdünnte Lösungen von grossem Widerstande in Betracht; für solche hat sich am besten eine Form bewährt, welche im wesentlichen von Arrhenius angegeben worden ist.

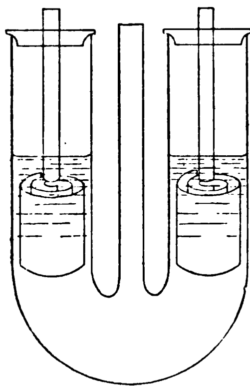

Fig. 176.

Zwei kreisförmige Elektroden (Fig. 176) von 3 bis 4 cm Durchmesser aus etwas starkem Platinblech werden mit kurzen Ansätzen aus starkem Platindraht durch Vernieten und Verlöthen mit Gold verbunden; an die Ansätze werden Glasröhren derart durch Schmelzglas befestigt, dass der grösste Theil der Ansätze sich im Inneren der Röhren befindet. Mittelst eines durch eine Elektrode an passender Stelle gebohrten Loches, durch welches die eine Glasröhre geführt wird, werden nun beide Elektroden in etwa 1 cm Entfernung einander parallel gestellt und in dieser Lage

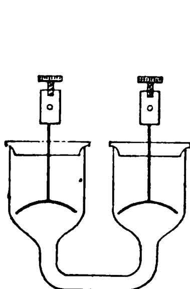
[1]) C. r. **108**, 799. 1889.

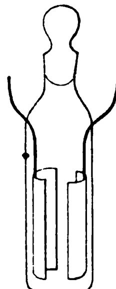
durch Festkitten in einem Deckel aus Hartgummi erhalten. Die zu untersuchende Flüssigkeit kommt in einen ziemlich dünnwandigen Glascylinder mit flachem Boden, dessen Querschnitt von den Elektroden so weit ausgefüllt ist, als ohne Zwang möglich ist; die feste Lage des Elektrodentheils ist durch eine in den Deckel eingedrehte Rille gesichert. Die Leitung von den Elektroden wird durch starke Kupferdrähte besorgt, welche in die Glasröhren gesteckt werden, und deren Verbindung mit den Platindrähten durch einen Tropfen Quecksilber gesichert ist.

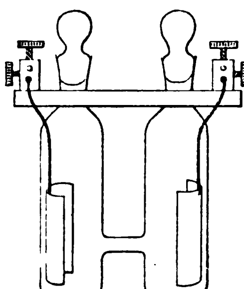
Auf die Auswahl des Glases für das Widerstandsgefäss hat man einige Sorgfalt zu verwenden, da die Löslichkeit schlechter Gläser bei der grossen Empfindlichkeit der Leitfähigkeitsmethode erhebliche Fehler verursachen kann.

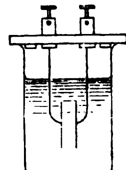

Fig. 177.

Für besser leitende Flüssigkeiten müssen Gefässe von anderer Gestalt verwendet werden, da man Flüssigkeitswiderstände unterhalb 20 Ohm nicht mehr gut mittelst Telephon und Wechselströmen messen kann. Einige brauchbare Formen, die meist von F. Kohlrausch angegeben sind, finden sich in den beistehenden Figuren 177 bis 180 darstellt. Die Elektroden müssen platinirt, d. h. mit Platinschwarz überzogen sein: dies geschieht am leichtesten, wenn man die Gefässe mit sehr verdünnnter Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure füllt, und einen Strom von 4—5 Volt unter zeitweiligem Richtungswechsel so lange durchleitet, bis beide Elektroden mit einem samtschwarzen Ueberzuge von feinzertheiltem


Fig. 178.




Fig. 179.


Fig. 180.

Platin bedeckt sind. Nach dem Platiniren sind sie lange und gut

auszuwaschen, da an dem Ueberzuge die Platinirungsflüssigkeit auffallend hartnäckig haften bleibt.

Das Telephon. Nach meinen Erfahrungen genügen die gewöhnlichen Bell'schen Hörtelephone den Anforderungen meist in ausreichendem Masse. Die empfindlichsten Instrumente, welche ich kennen gelernt habe, sind die Hörtelephone von Ericsson in Stockholm; sie übertreffen weit die von einzelnen Firmen speziell für Widerstandsmessungen gefertigten Telephone.

Eine gewisse Schwierigkeit der Methode liegt für den Ungeübten darin, dass das vom Induktionsapparat ausgehende Geräusch die Erkennung des Tonminimums im Telephon erschwert. Man kann es durch Ueberdecken oder Einhüllen des Induktoriums nur unvollkommen abschliessen, und die Aufstellung des Induktoriums in einem entfernten Raume bringt wieder andere Unbequemlichkeiten mit sich. Am zweckmässigsten erweist es sich, das unbeschäftigte Ohr durch ein metallenes oder gläsernes Kügelchen von passender Grösse, das „Antiphon", zu verstopfen; man kann dann bei ganz erheblichem äusseren Lärm noch recht gute Messungen machen, wenn man gelernt hat, das Telephon mit gutem Schluss an das Ohr zu drücken.

Die Herstellung der Messbrücke geschieht folgendermassen: Auf ein trockenes Brett von 110 bis 120 cm Länge und 6 bis 8 cm Breite wird ein hölzerner, in Millimeter getheilter Massstab von 1 m Länge, wie solche überall käuflich sind, derart mittelst versenkter Schrauben und untergelegter Ringe befestigt, dass er vom Brett um einige Millimeter absteht. Aus starkem Messingblech biegt

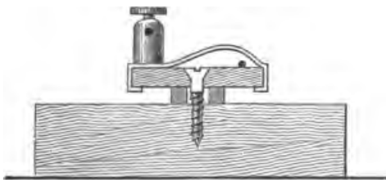


Fig. 181.

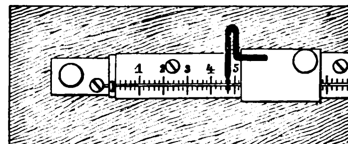


Fig. 182.

man alsdann einen Schlitten, welcher den Massstab so umfasst, dass er über seine ganze Länge frei gleiten kann. Der Schlitten liegt oben nur an den Rändern an und wölbt sich dazwischen um einige Millimeter empor; seine Form ist in Figur 181 gegeben, welche einen Querschnitt durch die Messbrücke darstellt. Auf dem Schlitten wird eine Klemmschraube angebracht; ausserdem trägt er den Kontakt, welcher aus einem starken Kupferdraht hergestellt wird, den man

dort, wo er auf dem Messdraht aufruht, flach klopft und messerartig zuschärft. Seine Form geht aus der Fig. 182 (Ansicht von oben) hervor; die mehrfache Biegung dient dazu, um ihm die genügende Elastizität zu geben, damit er beim Bewegen des Schlittens stets mit dem Messdraht in Berührung bleibt, ohne denselben durch zu starken Druck zu verletzen.

Den Messdraht nimmt man zweckmässig aus etwa 0.2 mm starkem iridiumhaltigem Platin. Neusilber ist nicht zweckmässig, da es im chemischen Laboratorium sich bald mit einem schlechtleitenden Überzuge von Oxyden und Chloriden bekleidet, durch welchen im Telephon beim Bewegen des Schlittens unregelmässige Geräusche hervorgerufen werden.

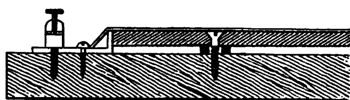


Fig. 183.

Um den Draht anzubringen, befestigt man an den Enden des Massstabes starke, im Winkel gebogene Messingstücke, welche dort genau anschliessen, spannt den Draht darüber weg die Teilung entlang und befestigt ihn schliesslich an den Messingstücken mit etwas Lot (vgl. den Längsschnitt Fig. 183).

Die Anordnung der Apparate ist in dem Schema (Fig. 174, S. 266) dargestellt. Die Verbindungen der Apparate zwischen *a*, *b* und *c* müssen aus recht starkem Kupferdraht gemacht sein.

Die Ausführung der Messungen geht, wenn die Flüssigkeiten vorbereitet sind, sehr schnell vor sich. Wenn es sich um die Untersuchung desselben Stoffes in wechselnden Verdünnungen handelt, so stellt man letztere am einfachsten in dem Widerstandsgefäss selbst her, indem man mit Pipetten genau bekannte Mengen der vorhandenen Lösung entfernt und durch Wasser, welches im Thermostat zweckmässig auf die Versuchstemperatur vorgewärmt worden ist, ersetzt. Soll dagegen eine Anzahl vorhandener Flüssigkeiten untersucht werden, so stellt man die Gefässe, in denen sie aufbewahrt werden, rechtzeitig vorher in den Thermostaten, um mit der Temperaturausgleichung keine Zeit zu verlieren.

Das Telephon zeigt gewöhnlich kein absolut scharfes Minimum an einem bestimmten Punkte, wohl aber kann man sehr leicht zwei nahe (0.5 bis 2 mm) liegende Punkte ermitteln, an welchen der Ton gleich deutlich anzusteigen beginnt; die Mitte zwischen diesen Punkten ist der gesuchte Ort, der sich nach einiger Uebung leicht auf 0.2 bis 0.3 mm bestimmen lässt. Nun hat in der Mitte der Messbrücke die Aenderung der Einstellung um 1 mm eine Aenderung

der zugehörigen Leitfähigkeit um 0.4 % zur Folge; die oben angegebene Grenze gestattet somit eine Bestimmung der Leitfähigkeit auf 0.1 %, eine für die vorliegenden Zwecke völlig ausreichende Genauigkeit. Sollte einmal das Minimum undeutlicher werden, so hilft gewöhnlich erneutes Platiniren dem Uebelstande vollkommen ab.

Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit eines Elektrolyts wird als molekulare Leitfähigkeit ausgedrückt. Es ist dies die Leitfähigkeit, welche ein Mol des Elektrolyts hat, wenn man diese Menge zwischen zwei um 1 cm entfernte Elektroden bringt. Bei Lösungen ist die Menge der Lösung zu nehmen, in welcher ein Mol des Elektrolyts aufgelöst ist. Ist also l die specifische Leitfähigkeit, der reciproke Widerstand eines Würfels von 1 cm Seite zwischen zwei gegenüberliegenden Flächen, so ist die molekulare Leitfähigkeit μ gleich lv, wo v das in Kubikcentimetern ausgedrückte Volum von einem Mol des Elektrolyts oder sein Molekularvolum ist.

In einem Gefäss, wie solche zur Bestimmung der Leitfähigkeit benutzt werden, ist nun zwischen den Elektroden ein anderes Volum der Flüssigkeit vorhanden, und die in einem solchen Gefäss gemessene Leitfähigkeit steht zu der specifischen in einem bestimmten, von der Gestalt und Grösse des Gefässes und der Elektroden abhängigen Verhältniss. Man nennt den Zahlenfaktor k, welcher die beobachtete Leitfähigkeit auf die spezifische reducirt, nach Kohlrausch die Widerstandskapazität des Gefässes. Um sie zu bestimmen, hat man eine Flüssigkeit von bekannter specifischer Leitfähigkeit in dem Gefäss zu messen; und die beobachtete Leitfähigkeit in die specifische zu dividiren. Ist daher L die gemessene Leitfähigkeit einer Flüssigkeit von der specifischen Leitfähigkeit l, so ist $l = kL$ oder $k = \frac{l}{L}$; wird von einer anderen Flüssigkeit die Leitfähigkeit L' in demselben Gefäss gemessen, so ist ihre specifische Leitfähigkeit $l' = kL'$. Die specifische Leitfähigkeit einer $\frac{1}{50}$-normalen Chlorkaliumlösung, welche 74.59 g in 50 Litern Lösung enthält, ist bei 18° 2.244×10^{-3}, bei 25° 2.594×10^{-3}. Auf diese Werthe[1]) beziehen wir alle weiteren.

Wird bei der Anordnung, Fig. 174, die Drahtlänge ad mit a, db mit b bezeichnet, so ist die Leitfähigkeit des gefüllten Gefässes,

1) Diese specifischen Leitfähigkeiten sind nicht in reciproken Ohm ausgedrückt, sondern in Siemens'schen Quecksilbereinheiten. Wir können diese traditionellen Werthe ohne Schaden beibehalten.

wenn W der eingeschaltete Widerstand ist, gleich $L = \frac{a}{bw}$, die specifische Leitfähigkeit somit $l = kL = k\frac{a}{bw}$ und wir erhalten, da $\mu = vl$ ist,

$$\text{die molekulare Leitfähigkeit } \mu = k.\frac{av}{bw},$$

welche Formel beständig benutzt wird[1]).

Zur Berechnung des Verhältnisses $\frac{a}{b}$ für einen 1000 mm langen Draht dient die nachstehende Tabelle.

$\frac{a}{1000 - a}$ für $a = 1$ bis $a = 999$.

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
00	0.0000	0010	0020	0030	0040	0050	0060	0071	0081	0091
01	0101	0111	0122	0132	0142	0152	0163	0173	0183	0194
02	0204	0215	0225	0235	0246	0256	0267	0278	0288	0299
03	0309	0320	0331	0341	0352	0363	0373	0384	0395	0406
04	0417	0428	0438	0449	0460	0471	0482	0493	0504	0515
05	0526	0537	0549	0560	0571	0582	0593	0605	0616	0627
06	0638	0650	0661	0672	0684	0695	0707	0718	0730	0741
07	0753	0764	0776	0788	0799	0811	0823	0834	0846	0858
08	0870	0881	0893	0905	0917	0929	0941	0953	0965	0977
09	0989	1001	1013	1025	1038	1050	1062	1074	1087	1099
10	0.1111	1124	1136	1148	1161	1173	1186	1198	1211	1223
11	1236	1249	1261	1274	1287	1299	1312	1325	1338	1351
12	1364	1377	1390	1403	1416	1429	1442	1455	1468	1481
13	1494	1508	1521	1534	1547	1561	1574	1588	1601	1614
14	1628	1641	1655	1669	1682	1696	1710	1723	1737	1751
15	1765	1779	1793	1806	1820	1834	1848	1862	1877	1891
16	1905	1919	1933	1947	1962	1976	1990	2005	2019	2034
17	0.2048	2063	2077	2092	2107	2121	2136	2151	2166	2180
18	2195	2210	2225	2240	2255	2270	2285	2300	2315	2331
19	2346	2361	2376	2392	2407	2422	2438	2453	2469	2484

1) Es ist vielleicht anschaulicher, die Widerstandskapazität nach der (mit der im Text gegebenen übereinstimmenden) Angabe zu berechnen, dass die molekulare Leitfähigkeit einer $\frac{1}{50}$ Chlorkaliumlösung 112.2 bei 18^0 und 129.7 bei 25^0 beträgt. Macht man eine Bestimmung mit dieser Lösung in einem Gefäss von unbekannter Widerstandskapazität, so findet man die Widerstandskapazität nach der Formel $k = \mu\frac{bw}{av}$, da $v = 50000$ ist, zu $k = 2\,244\frac{bw}{a} \times 10^{-3}$ bei 18^0 oder $k = 2.594\frac{bw}{a} \times 10^{-3}$ bei 25^0 wie früher.

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
20	2500	2516	2531	2547	2563	2579	2595	2610	2626	2642
21	2658	2674	2690	2707	2723	2739	2755	2771	2788	2804
22	2821	2837	2854	2870	2887	2903	2920	2937	2953	2970
23	2987	3004	3021	3038	3055	3072	3089	3106	3123	3141
24	0.3158	3175	3193	3210	3228	3245	3263	3280	3298	3316
25	3333	3351	3369	3387	3405	3423	3441	3459	3477	3495
26	3514	3532	3550	3569	3587	3605	3624	3643	3661	3680
27	3699	3717	3736	3755	3774	3793	3812	3831	3850	3870
28	3889	3908	3928	3947	3967	3986	4006	4025	4045	4065
29	0.4085	4104	4124	4144	4164	4184	4205	4225	4245	4265
30	4286	4306	4327	4347	4368	4389	4409	4430	4451	4472
31	4493	4514	4535	4556	4577	4599	4620	4641	4663	4684
32	4706	4728	4749	4771	4793	4815	4837	4859	4881	4903
33	4925	4948	4970	4993	5015	5038	5060	5083	5106	5129
34	0.5152	5175	5198	5221	5244	5267	5291	5314	5337	5361
35	5385	5408	5432	5456	5480	5504	5528	5552	5576	5601
36	5625	5650	5674	5699	5723	5748	5773	5798	5823	5848
37	5873	5898	5924	5949	5974	6000	6026	6051	6077	6103
38	0.6129	6155	6181	6208	6234	6260	6287	6313	6340	6367
39	6393	6420	6447	6475	6502	6529	6556	6584	6611	6639
40	6667	6695	6722	6750	6779	6807	6835	6863	6892	6921
41	6949	6978	7007	7036	7065	7094	7123	7153	7182	7212
42	0.7241	7271	7301	7331	7361	7391	7422	7452	7483	7513
43	7544	7575	7606	7637	7668	7699	7731	7762	7794	7825
44	7857	7889	7921	7953	7986	8018	8051	8083	8116	8149
45	0.8182	8215	8248	8282	8315	8349	8382	8416	8450	8484
46	8519	8553	8587	8622	8657	8692	8727	8762	8797	8832
47	8868	8904	8939	8975	9011	9048	9084	9121	9157	9194
48	0.9231	9268	9305	9342	9380	9418	9455	9493	9531	9570
49	9608	9646	9685	9724	9763	9802	9841	9881	9920	9960
50	1.000	1.004	1.008	1.012	1.016	1.020	1.024	1.028	1.033	1.037
51	1.041	1.045	1.049	1.053	1.058	1.062	1.066	1.070	1.075	1.079
52	1.083	1.088	1.092	1.696	1.101	1.105	1.110	1.114	1.119	1.123
53	1.128	1.132	1.137	1.141	1.146	1.151	1.155	1.160	1.165	1.169
54	1.174	1.179	1.183	1.188	1.193	1.198	1.203	1.208	1.212	1.217
55	1.222	1.227	1.232	1.237	1.242	1.247	1.252	1.257	1.262	1.268
56	1.273	1.278	1.283	1.288	1.294	1.299	1.304	1.309	1.315	1.320
57	1.326	1.331	1.336	1.342	1.347	1.353	1.358	1.364	1.370	1.375
58	1.381	1.387	1.392	1.398	1.404	1.410	1.415	1.421	1.427	1.433
59	1.439	1.445	1.451	1.457	1.463	1.469	1.475	1.481	1.488	1.494

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
60	1.500	1.506	1.513	1.519	1.525	1.532	1.538	1.545	1.551	1.558
61	1.564	1.571	1.577	1.584	1.591	1.597	1.604	1.611	1.618	1.625
62	1.632	1.639	1.646	1.653	1.660	1.667	1.674	1.681	1.688	1.695
63	1.703	1.710	1.717	1.725	1.732	1.740	1.747	1.755	1.762	1.770
64	1.778	1.786	1.793	1.801	1.809	1.817	1.825	1.833	1.841	1.849
65	1.857	1.865	1.874	1.882	1.890	1.899	1.907	1.915	1.924	1.933
66	1.941	1.950	1.959	1.967	1.976	1.985	1.994	2.003	2.012	2.021
67	2.030	2.040	2.049	2.058	2.067	2.077	2.086	2.096	2.106	2.115
68	2.125	2.135	2.145	2.155	2.165	2.175	2.185	2.195	2.205	2.215
69	2.226	2.236	2.247	2.257	2.268	2.279	2.289	2.300	2.311	2.322
70	2.333	2.344	2.356	2.367	2.378	2.390	2.401	2.413	2.425	2.436
71	2.448	2.460	2.472	2.484	2.497	2.509	2.521	2.534	2.546	2.559
72	2.571	2.584	2.597	2.610	2.623	2.636	2.650	2.663	2.676	2.690
73	2.704	2.717	2.731	2.745	2.759	2.774	2.788	2.802	2.817	2.831
74	2.846	2.861	2.876	2.891	2.906	2.922	2.937	2.953	2.968	2.984
75	3.000	3.016	3.032	3.049	3.065	3.082	3.098	3.115	3.132	3.149
76	3.167	3.184	3.202	3.219	3.237	3.255	3.274	3.292	3.310	3.329
77	3.348	3.367	3.386	3.405	3.425	3.444	3.464	3.484	3.505	3.525
78	3.545	3.566	3.587	3.608	3.630	3.651	3.673	3.695	3.717	3.739
79	3.762	3.785	3.808	3.831	3.854	3.878	3.902	3.926	3.950	3.975
80	4.000	4.025	4.051	4.076	4.102	4.128	4.155	4.181	4.208	4.236
81	4.263	4.291	4.319	4.348	4.376	4.405	4.435	4.465	4.495	4.525
82	4.556	4.587	4.618	4.650	4.682	4.714	4.747	4.780	4.814	4.848
83	4.882	4.917	4.952	4.988	5.024	5.061	5.098	5.135	5.173	5.211
84	5.250	5.289	5.329	5.369	5.410	5.452	5.494	5.536	5.579	5.623
85	5.667	5.711	5.757	5.803	5.849	5.897	5.944	5.993	6.042	6.092
86	6.143	6.194	6.246	6.299	6.353	6.407	6.463	6.519	6.576	6.634
87	6.692	6.752	6.813	6.874	6.937	7.000	7.065	7.130	7.197	7.264
88	7.333	7.403	7.475	7.547	7.621	7.696	7.772	7.850	7.929	8.009
89	8.091	8.174	8.259	8.346	8.434	8.524	8.615	8.709	8.804	8.901
90	9.000	9.101	9.204	9.309	9.417	9.526	9.638	9.753	9.870	9.989
91	10.11	10.33	10.36	10.49	10.63	10.77	10.90	11.05	11.20	11.35
92	11.50	11.66	11.82	11.99	12.16	12.33	12.51	12.70	12.89	13.08
93	13.29	13.49	13.71	13.93	14.15	14.38	14.63	14.87	15.13	15.39
94	15.67	15.95	16.24	16.54	16.86	17.18	17.52	17.87	18.23	18.61
95	19.00	19.41	19.83	20.28	20.74	21.22	21.73	22.26	22.81	23.39
96	24.00	24.64	25.32	26.03	26.78	27.57	28.41	29.30	30.25	31.26
97	32.33	33.48	34.71	36.04	37.46	39.00	40.67	42.48	44.45	46.62
98	49.00	51.6	54.6	57.8	61.5	65.7	70.4	75.9	82.3	89.9
99	99.0	110	124	142	166	199	249	332	499	999

Neben der molekularen Leitfähigkeit wird vielfach die äquivalente benutzt. Sie ergiebt sich aus der molekularen durch Division mit der Valenz, welche bei Säuren gleich der Basicität, bei Basen gleich der Acidität, bei Salzen gleich der Zahl der in den Formeln vorkommenden sauren oder basischen Valenzen ist. So ist die äquivalente Leitfähigkeit beim Chlorbaryum, $Ba\,Cl^2$, gleich der Hälfte der molekularen, beim Aluminiumsulfat $Al^2\,(SO^4)^3$ gleich einem Sechstel.

Die Leitfähigkeits- oder Dissociationskonstante. Mässig dissociirte binäre Elektrolyte, insbesondere sehr viele Säuren, ändern ihre molekulare Leitfähigkeit mit dem Volum nach der Formel

$$\frac{\mu_v^2}{\mu_\infty\,(1-\mu_v)\,v} = k$$

wo μ_v die molekulare Leitfähigkeit bei dem Volum v, μ_∞ der Grenzwerth der molekularen Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, und k eine Konstante[1]) bedeutet. Da diese Konstante k mit der Konstitution der betreffenden Säure eng zusammenhängt, ist ihre Bestimmung von Interesse.

Die Grösse μ_v wird nach Ableitung des vorigen Paragraphen bestimmt; μ_∞ kann man aus der molekularen Leitfähigkeit des Natriumsalzes bestimmen. Doch ist es möglich, bei etwas zusammengesetzteren Säuren μ_∞ aus der Zahl der Atome hinreichend nahe zu schätzen, so dass man sich in den meisten Fällen die unmittelbare Bestimmung ersparen darf.

Bei 25° beträgt der Grenzwerth für

Säuren	mit	12	Atomen	$\mu_\infty = 358$
„	„	15	„	$\mu_\infty = 356$
„	„	18	„	$\mu_\infty = 354$
„	„	22	„	$\mu_\infty = 352$
„	„	25	„	$\mu_\infty = 351$
„	„	30	„	$\mu_\infty = 350$

Essigsäure hat $\mu_\infty = 364$, Propionsäure 359, Benzoësäure 356.

Das Volum v pflegt man in Litern auszudrücken. Da auch dann noch k meist einen sehr kleinen Werth hat, so ist es üblich geworden, $K = 100\,k$ als Dissociationskonstante oder besser Dissociationskoëffizient zu bezeichnen. Für Essigsäure ist $K = 0.00180$, für Benzoësäure 0.0060[2]).

---

1) Nicht zu verwechseln mit der im vorigen Paragraphen gleichfalls mit k bezeichneten Widerstandskapazität.

2) Eine Zusammenstellung von vielen Werthen K für verschiedene Säuren findet sich Ztschr. f. ph. Ch 3, 418, 1889.

Bei der praktischen Ausführung solcher Bestimmungen misst man nicht nur die molekulare Leitfähigkeit einer einzigen Lösung, sondern die einer ganzen Reihe von Verdünnungen, die man am zweckmässigsten im Widerstandsgefäss selbst herstellt. Hierzu eignet sich am besten die Form von Arrhenius, Fig. 176, S. 269.

Man beginnt damit, sich eine titrirte Barytlösung herzustellen, und bestimmt mittelst derselben den Gehalt einer verdünnten Lösung der fraglichen Säure. Die Lösung soll nicht mehr als $\frac{1}{10}$ Mol[1]) im Liter enthalten. In das Wasserbad des Leitfähigkeitsapparates bringt man einen kleinen Vorrath von destillirtem Wasser (100 bis 200 ccm) in einer mit Blei beschwerten Flasche, um es auf 25^0 vorzuwärmen, und misst von der Säurelösung in das Widerstandsgefäss 10 ccm. Nach dem Einstellen der Elektroden dauert es etwa 7—10 Minuten, bis die Lösung die Temperatur des Bades angenommen hat. Man ermittelt inzwischen, welchen Widerstand man einschalten muss, damit der Schlitten ungefähr auf die Mitte der Brücke gelangt, und führt nach erfolgtem Temperaturausgleich die Messung aus.

Alsdann werden mit einer besonderen Pipette 10 ccm vorgewärmtes Wasser in das Massgefäss gebracht, es wird gut durch Bewegen der Elektroden gemischt, und nach 3 bis 5 Minuten eine neue Ablesung gemacht. Man achtet dabei darauf, dass keine Luftblasen zwischen die Elektroden gelangen. Mit der ersten Pipette werden 10 ccm der Lösung aus dem Massgefäss entfernt und durch 10 ccm Wasser ersetzt, worauf wieder eine Bestimmung erfolgt, und so fort, bis die Lösung verdünnter als ein Mol auf 1000 l geworden ist, wo keine genauen Messungen mehr möglich sind.

Die beiden für diese Verdünnungen erforderlichen Pipetten, von denen die eine nur für Wasser zu benutzen ist, um jeder Verunreinigung desselben vorzubeugen, müssen besonders ausgewogen werden, und zwar die Wasserpipette so, dass sie bei freiem Auslauf gerade 10 ccm hergiebt, während die andere, nachdem sie etwa 5 Minuten auf Filtrirpapier gestanden hat, bis zum Strich beim Aufsaugen 10 ccm einnehmen muss. Man führt dies nach der Anleitung auf S. 101 aus, indem man bei der ersten Pipette die von zwei vorläufigen Marken aus gemessenen Wassermengen wägt, und

---

1) Um nicht stets den schleppenden Ausdruck Gramm-Molekulargewicht brauchen zu müssen, werde ich diese Grösse in der Folge kurzweg Mol nennen, und erlaube mir, diesen Vorschlag zur allgemeinen Annahme zu empfehlen. Man schreibt ohnedies diese Grösse häufig Mol., und braucht daher nur den Punkt fortzulassen.

dann die schliessliche Marke entsprechend anbringt. Bei der zweiten tarirt man einen Wasser enthaltenden Kolben, lässt die innen benetzte Pipette 5 Minuten auf Fliesspapier stehen, nimmt etwas mehr als 10 g Wasser aus dem Kolben in die Pipette und stellt nach dem Entfernen von 10 g von der anderen Schale durch vorsichtiges Zufliessenlassen von Wasser aus der Pipette das Gleichgewicht auf einige Milligramme her. Ist dies gelungen, so verschliesst man die Ausflussspitze der Pipette mit einem Kügelchen Klebwachs und kann nun die Marke anbringen. Geprüft werden die Pipetten, indem man aus einem tarirten Kolben mit Wasser einigemale mit der zweiten Pipette Wasser entnimmt, und es mit der ersten ersetzt; das Gewicht muss auf 1 oder 2 Centigramme unverändert bleiben.

Reines Wasser. Die specifische Leitfähigkeit des reinsten bekannten Wassers beträgt annähernd 0.25×10^{-6}, d. h. ein Würfel von einem Centimeter Seite hat zwischen zwei parallelen Seitenflächen einen Widerstand von 4×10^{6} Quecksilbereinheiten. So reines Wasser ist nur durch Destillation in der Luftleere herstellbar und lässt sich nicht aufbewahren, ohne schnell durch Aufnahme fremder Stoffe aus der Luft oder den Gefässen an Leitfähigkeit zuzunehmen.

Für die Zwecke der Messung von Leitfähigkeiten ist die Beschaffung von reinem Wasser eine wichtige Angelegenheit. Man erhält es am besten durch Destillation eines möglichst ammoniakfreien Ausgangsmaterials (Quell-, nicht Flusswasser) unter Zusatz von etwas Kalkmilch, um die Kohlensäure zu binden. Mit einem einigermassen rationell konstruirten insbesondere mit Tropfenfänger versehenen Destillirapparat erhält man ohne weitere Vorsichtsmassregel, als dass man die Destillation nicht zu schnell stattfinden lässt, leicht ein Wasser von der specifischen Leitfähigkeit 2×10^{-6}, das für die meisten Versuche geeignet ist.

Gewöhnliches destillirtes Wasser hat wohl immer eine viel grössere Leitfähigkeit. Ein bedeutender Theil derselben stammt von der Kohlensäure, welche in fast jedem destillirten Wasser in merklichen Mengen vorkommt. Man erkennt ihre Anwesenheit daran, dass es mit seinem gleichen Volum klaren Barytwassers versetzt, alsbald eine mehr oder weniger starke Trübung von Baryumkarbonat aufweist. Nach den Angaben von Kohlrausch[1]) lässt sich solches Wasser mittelst Durchleitens kohlensäurefreier Luft sehr verbessern.

---

1) Wied. Ann. 44, 583, Anm. 1891.

Ein anderes Mittel zur Reinigung des destillirten Wassers hat Nernst[1]) angegeben. Man lässt das Wasser in einer grossen Flasche theilweise gefrieren, giesst den flüssigen Antheil, welcher die aufgelösten Stoffe enthält, ab, und benutzt den aufgethauten Rückstand. Das Verfahren beruht darauf, dass aus verdünnten Lösungen beim Gefrieren sich reines Eis ausscheidet, während eine Lösung der fremden Stoffe, deren Gefrierpunkt niedriger liegt, flüssig bleibt.

Bei der Berechnung der molekularen Leitfähigkeit der Stoffe muss, wenn die Stoffe neutrale Salze sind, die Leitfähigkeit des Wassers abgezogen werden. Die Rechnung wird so geführt, dass man die specifische Leitfähigkeit des Wassers w mit dem Molekularvolum v der fraglichen Lösung in Kubikcentimetern multiplizirt, und das Produkt von der in gewöhnlicher Weise berechneten molekularen Leitfähigkeit abzieht. Bei einem Wasser von mittlerer Güte, dessen specifische Leitfähigkeit 2×10^{-6} beträgt, würde die Korrektur für eine Lösung von einem Mol in 100 l oder 10^5 ccm nur 0.2 Einheiten ausmachen, für eine tausendstel normale Lösung 2 Einheiten. Da die molekulare Leitfähigkeit der Neutralsalze rund 100 beträgt, so sieht man, dass für Lösungen, die verdünnter als $\frac{1}{50}$-normal sind, die Korrektur 0.1 % überschreitet und daher zu berücksichtigen ist.

Anders liegt die Sache bei Säuren und Basen. Hier addirt sich die Leitfähigkeit der im Wasser gelösten verunreinigenden Stoffe nicht einfach zu der der anderen, sondern es finden unter Umständen (nämlich wenn die Verunreinigung neutralisirend wirkt) auch Verminderungen der Leitfähigkeit statt. In solchen Fällen ist es am rationellsten, jede Korrektur bezüglich des Wassers zu unterlassen, wenn es sich um starke Säuren und Basen handelt. Bei schwachen Säuren vom Charakter der Essigsäure tritt auch, wenn basische Verunreinigungen vorhanden sind, keine Verminderung der Leitfähigkeit ein. In solchen Fällen mag man die Hälfte der eben angegebenen Korrektion anbringen, doch soll man in jedem Falle angeben, ob und in welcher Weise man die eigene Leitfähigkeit des Wassers berücksichtigt hat.

Bestimmung der Basicität von Säuren aus der Leitfähigkeit. Metallisches Natrium wird von der Kruste befreit, in eine Platin- oder Silberschale gelegt und unter eine mit Natron-

1) Ztschr. f. ph. Ch. 8, 120, 1891.

kalkrohr versehene Exsiccatorglocke neben Wasser gestellt. Unter diesen Umständen geht das Natrium in einigen Tagen in Natron über, welches in Wasser gelöst und auf den Gehalt $\frac{1}{32}$-normal gebracht wird.

Von dieser Lösung werden etwa 20 cbcm mit einer Spur Phenolphtaleïn roth gefärbt und mit der trockenen Säure versetzt, bis die Färbung verschwindet. Man filtrirt durch ein kleines Filter, wobei man die ersten Tropfen wegschüttet[1]) und neutralisirt die Lösung, die meist etwas sauer sein wird, durch vorsichtigen Zusatz der Natronlösung; doch darf die Flüssigkeit nicht alkalisch reagiren, eher spurenhaft sauer.

Man bestimmt nun die Leitfähigkeit dieser $\frac{1}{32}$-äquivalentnormalen Natriumsalzlösung, und verdünnt sie, wie S. 278 beschrieben, bis auf das Volum von 1024 l. Berechnet man die äquivalente Leitfähigheit für die Verdünnungen 32 l und 1024 l, und bildet den Unterschied Δ dieser Werthe, so giebt der Quotient $n = \frac{\Delta}{10}$ die Valenz, indem für einbasische Säuren Δ um 10, für zweibasische um 20 u. s. w. liegt. Die Regel ist bis zu den fünfbasischen Säuren hinauf geprüft und bestätigt worden; sie ist aber insofern nicht scharf, als Δ je nach der Natur und Zusammensetzung der Säure um einige Einheiten um den Werth 10 n schwankt.

Tabelle über $\frac{m^2}{1-m}$. Um bei häufigen Bestimmungen die etwas umständliche Berechnung der Konstante k zu vereinfachen, ist nachstehend eine Tabelle über die Funktion $\frac{m^2}{1-m}$ für $m = 0.0100$ bis 0.0999 und für 0.100 bis 0.999 gegeben. Mit m ist die Grösse $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ bezeichnet. In der Tabelle sind nur vier geltende Ziffern angegeben; die Stellung des Kommas ist folgende:

m	$\frac{m^2}{1-m}$
$m = 0.010$	$= 0.0001010$
0.0312	0.001005
0.0952	0.01002
0.271	0.1007

1) Von den meisten gelösten Stoffen wird durch Adsorption am Filtrirpapier etwas festgehalten, wodurch die ersten durchlaufenden Tropfen einen zu geringen Gehalt erlangen.

$$m = 0.691 \qquad \frac{m^2}{1-m} = \quad 1.006$$
$$0.917 \qquad\qquad 10.13$$
$$0.991 \qquad\qquad 109.1.$$

Hiernach ist die Tabelle leicht zu benutzen. Hat man z. B. $m = 0.322$ gefunden, so ist die zugehörige Zahl 1529, und da 0.322 zwischen 0.271 und 0.691 liegt, so ist $\frac{m^2}{1-m} = 0.1529$.

m	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.010	1010	1030	1051	1072	1093	1114	1136	1157	1179	1201
11	1223	1246	1268	1291	1315	1337	1361	1385	1408	1433
12	1457	1482	1507	1532	1557	1582	1608	1633	1659	1686
13	1712	1739	1765	1792	1820	1847	1875	1903	1931	1959
14	1987	2016	2045	2074	2104	2133	2163	2193	2223	2253
15	2284	2314	2345	2376	2408	2440	2473	2505	2537	2569
16	2602	2635	2668	2706	2734	2768	2802	2836	2871	2905
17	2940	2975	3010	3046	3081	3118	3154	3190	3226	3262
18	3299	3336	3373	3411	3449	3487	3525	3563	3602	3641
19	3680	3719	3758	3798	3838	3878	3918	3958	3999	4040
0.020	4082	4123	4164	4206	4248	4290	4333	4376	4418	4461
21	4505	4548	4591	4635	4680	4724	4759	4813	4858	4903
22	4949	4994	5041	5087	5133	5179	5226	5273	5320	5367
23	5415	5462	5510	5558	5607	5655	5704	5753	5802	5852
24	5902	5952	6002	6052	6103	6154	6204	6256	6307	6358
25	6410	6462	6514	6567	6619	6672	6725	6778	6832	6886
26	6940	6995	7049	7104	7159	7213	7269	7324	7380	7436
27	7492	7548	7605	7662	7719	7777	7834	7892	7949	8007
28	8066	8124	8183	8242	8301	8360	8420	8478	8538	8599
29	8661	8721	8782	8844	8905	8966	9028	9090	9152	9215
0.030	9278	9341	9404	9467	9531	9595	9659	9723	9788	9852
31	9917	9982	1005	1011	1017	1025	1031	1038	1044	1051
32	1057	1063	1070	1077	1084	1091	1098	1104	1111	1118
33	1125	1132	1138	1146	1153	1160	1167	1174	1181	1188
34	1196	1204	1212	1219	1226	1233	1241	1248	1255	1263
35	1270	1277	1285	1292	1300	1307	1314	1322	1330	1337
36	1345	1352	1360	1368	1375	1383	1391	1398	1406	1414
37	1422	1430	1438	1446	1454	1462	1470	1478	1486	1494
38	1502	1510	1518	1526	1534	1543	1551	1559	1567	1575
39	1583	1592	1600	1608	1616	1625	1633	1642	1650	1658

m	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.040	1667	1675	1684	1692	1701	1710	1718	1727	1736	1744
41	1753	1762	1770	1779	1788	1797	1805	1814	1823	1832
42	1841	1850	1859	1868	1877	1886	1895	1904	1913	1922
43	1932	1941	1950	1959	1968	1978	1987	1996	2005	2015
44	2024	2034	2043	2053	2062	2071	2081	2090	2100	2110
45	2119	2129	2139	2149	2159	2168	2178	2188	2198	2208
46	2217	2227	2237	2247	2257	2267	2277	2287	2297	2307
47	2317	2327	2337	2347	2357	2368	2379	2389	2399	2409
48	2420	2430	2440	2450	2461	2471	2482	2492	2503	2513
49	2524	2534	2545	2555	2566	2577	2587	2599	2610	2620
0.050	2631	2642	2653	2663	2674	2685	2696	2707	2718	2729
51	2741	2752	2763	2774	2785	2796	2807	2818	2829	2840
52	2852	2863	2874	2885	2897	2908	2919	2931	2942	2953
53	2965	2977	2989	3000	3012	3023	3035	3047	3058	3070
54	3081	3093	3105	3116	3128	3140	3152	3164	3176	3187
55	3199	3211	3223	3235	3248	3260	3272	3284	3296	3308
56	3321	3333	3345	3357	3370	3383	3395	3407	3419	3432
57	3444	3457	3469	3481	3494	3507	3520	3532	3545	3558
58	3570	3583	3595	3608	3621	3634	3647	3660	3673	3686
59	3699	3711	3724	3737	3751	3764	3777	3790	3803	3816
0.060	3830	3843	3856	3870	3883	3896	3910	3923	3936	3950
61	3963	3977	3990	4004	4017	4030	4044	4057	4071	4084
62	4098	4111	4125	4139	4153	4166	4180	4194	4208	4222
63	4236	4250	4264	4278	4292	4306	4320	4334	4348	4362
64	4376	4391	4405	4419	4434	4448	4462	4477	4491	4505
65	4519	4534	4548	4563	4577	4592	4606	4621	4635	4650
66	4664	4679	4694	4708	4723	4738	4752	4767	4782	4796
67	4811	4826	4841	4856	4871	4886	4901	4916	4931	4946
68	4961	4976	4992	5007	5023	5038	5054	5069	5085	5100
69	5115	5130	5146	5161	5177	5192	5208	5223	5239	5254
0.070	5269	5284	5300	5316	5331	5347	5362	5378	5394	5410
71	5426	5442	5458	5474	5490	5506	5522	5538	5554	5570
72	5586	5602	5619	5636	5652	5668	5685	5701	5717	5733
73	5749	5766	5782	5799	5815	5832	5848	5865	5881	5898
74	5914	5931	5947	5964	5981	5997	6014	6031	6047	6064
75	6081	6098	6115	6132	6149	6166	6183	6200	6217	6234
76	6251	6268	6286	6303	6320	6338	6355	6372	6390	6407
77	6424	6442	6459	6477	6494	6512	6529	6547	6564	1582
78	6599	6617	6634	6652	6670	6687	6705	6723	6740	6758
79	6776	6794	6812	6829	6847	6865	6883	6901	6919	6937

m	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.080	6955	6973	6992	7010	7029	7047	7066	7084	7103	7121
81	7139	7158	7176	7197	7215	7234	7252	7270	7288	7307
82	7325	7344	7362	7381	7400	7418	7437	7456	7475	7454
83	7513	7532	7551	7570	7589	7608	7627	7646	7665	7684
84	7703	7722	7741	7761	7780	7799	7819	7838	7857	7876
85	7896	7916	7935	7955	7975	7994	8014	8033	8053	8072
86	8092	8112	8131	8151	8171	8190	8210	8230	8250	8270
87	8290	8310	8330	8350	8370	8391	8411	8431	8451	8471
88	8491	8511	8532	8552	8572	8593	8613	8633	8654	8674
89	8695	8715	8736	8757	8777	8798	8819	8839	8860	8881
0.090	8901	8922	8942	8963	8984	9005	9026	9047	9068	9089
91	9110	9131	9152	9173	9195	9216	9237	9258	9280	9301
92	9322	9343	9365	9386	9408	9429	9451	9472	9494	9515
93	9536	9557	9579	9601	9622	9644	9666	9687	9709	9731
94	9753	9775	9796	9818	9840	9862	9884	9906	9928	9950
95	9972	9994	1002	1004	1006	1008	1011	1013	1015	1017
96	1020	1022	1024	1027	1029	1031	1033	1036	1038	1040
97	1042	1044	1047	1049	1051	1054	1056	1058	1060	1063
98	1065	1067	1069	1072	1074	1076	1079	1081	1083	1086
99	1088	1090	1092	1095	1097	1099	1101	1104	1106	1109
0.10	1111	1135	1159	1183	1207	1232	1257	1282	1308	1333
11	1360	1386	1413	1440	1467	1494	1522	1550	1579	1607
12	1636	1666	1695	1725	1755	1786	1817	1848	1879	1911
13	1943	1975	2007	2040	2073	2107	2141	2175	2209	2244
14	2279	2314	2350	2386	2422	2459	2496	2533	2571	2609
15	2647	2686	2725	2764	2803	2843	2883	2924	2965	3006
16	3048	3090	3132	3174	3217	3261	3304	3348	3392	3437
17	3482	3527	3573	3619	3665	3712	3759	3807	3855	3903
18	3951	4000	4049	4099	4149	4199	4250	4301	4353	4403
19	4457	4509	4562	4616	4670	4724	4778	4833	4888	4944
0.20	5000	5056	5113	5171	5228	5286	5345	5403	5463	5522
21	5582	5643	5704	5765	5826	5889	5951	6014	6077	6141
22	9205	6270	6335	6400	6466	6532	6599	6666	6734	6802
23	6870	6939	7008	7078	7148	7219	7290	7362	7434	7506
24	7579	7652	7726	7800	7875	7950	8026	8102	8179	8256
25	8333	8411	8490	8569	8648	8728	8809	8890	8971	9053
26	9135	9218	9301	9385	9470	9554	9640	9726	9812	9899
27	9986	1007	1016	1025	1034	1043	1052	1061	1070	1080
28	1089	1099	1108	1117	1127	1136	1146	1155	1165	1175
29	1185	1194	1204	1214	1224	1234	1245	1255	1265	1275

m	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.30	1286	1296	1307	1317	1328	1339	1349	1360	1371	1382
31	1393	1404	1415	1426	1437	1449	1460	1471	1483	1494
32	1506	1518	1529	1541	1553	1565	1577	1589	1601	1613
33	1625	1638	1650	1663	1675	1688	1700	1713	1726	1739
34	1752	1765	1778	1791	1804	1817	1831	1844	1857	1871
35	1885	1898	1912	1926	1940	1954	1968	1982	1996	2011
36	2025	2040	2054	2068	2083	2098	2113	2128	2143	2158
37	2173	2188	2203	2219	2234	2250	2266	2281	2297	2313
38	2329	2345	2361	2378	2394	2410	2427	2443	2460	2477
39	2493	2510	2527	2545	2562	2579	2596	2614	2631	2649
0.40	2667	2685	2702	2720	2739	2757	2775	2793	2812	2830
41	2849	2868	2387	2906	2925	2944	2963	2983	3002	3022
42	3041	3061	3081	3101	3121	3141	3162	3182	3203	3223
43	3244	3265	3286	3307	3328	3349	3371	3392	3414	3435
44	3457	3479	3501	3523	3546	3568	3591	3613	3636	3659
45	3682	3705	3728	3752	3775	3799	3822	3846	3870	3894
46	3919	3943	3967	3992	4017	4042	4067	4092	4117	4142
47	4168	4194	4219	4245	4271	4298	4324	4351	4377	4404
48	4431	4458	4485	4512	4540	4568	4595	4613	4651	4680
49	4708	4736	4765	4794	4823	4852	4881	4911	4940	4970
0.50	5000	5030	5060	5091	5121	5152	5183	5214	5245	5277
51	5308	5340	5372	5404	5436	5469	5501	5534	5567	5600
52	5633	5667	5701	5734	5768	5803	5837	5871	5906	5941
53	5977	6012	6048	6083	6119	6155	6192	6228	6265	6302
54	6339	6377	6414	6452	6490	6528	6566	6605	6644	6683
55	6722	6762	6801	6841	6882	6922	6963	7003	7044	7086
56	7127	7169	7211	7253	7296	7339	7382	7425	7468	7512
57	7556	7600	7645	7689	7734	7779	7825	7871	7917	7963
58	8010	8056	8103	8151	8199	8246	8295	8343	8392	8441
59	8490	8540	8590	8640	8691	8741	8792	8844	8896	8948
0.60	9000	9053	9106	9159	9213	9267	9321	9375	9430	9485
61	9541	9597	9653	9710	9767	9824	9882	9940	9998	1006
62	1012	1018	1024	1030	1036	1042	1048	1054	1060	1066
63	1073	1079	1085	1092	1098	1105	1111	1118	1124	1131
64	1138	1145	1151	1158	1165	1172	1179	1186	1193	1200
65	1207	1214	1222	1229	1236	1244	1251	1258	1266	1274
66	1281	1289	1297	1304	1312	1320	1328	1336	1344	1352
67	1360	1369	1377	1385	1393	1402	1410	1419	1428	1436
68	1445	1454	1463	1473	1482	1491	1499	1508	1517	1526
69	1536	1545	1555	1564	1574	1583	1593	1603	1613	1623

m	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,70	1633	1643	1654	1664	1674	1685	1695	1706	1717	1727
71	1738	1749	1760	1771	1783	1794	1805	1817	1828	1840
72	1851	1863	1875	1887	1899	1911	1924	1936	1949	1961
73	1974	1987	1999	2012	2025	2039	2052	2065	2079	2092
74	2106	2120	2134	2148	2162	2177	2191	2206	2220	2235
75	2250	2265	2280	2296	2311	2327	2342	2358	2374	2390
76	2407	2423	2440	2456	2473	2490	2508	2525	2542	2560
77	2578	2596	2614	2632	2651	2669	2688	2707	2727	2746
78	2766	2785	2805	2825	2846	2866	2887	2908	2929	2950
79	2972	2994	3016	3038	3060	3083	3106	3129	3153	3176
0.80	3200	3224	3249	3273	3298	3323	3348	3374	3400	3427
81	3453	3480	3507	3535	3562	3590	3619	3648	3677	3706
82	3736	3766	3796	3827	3858	3889	3921	3953	3986	4019
83	4052	4086	4120	4155	4190	4225	4262	4298	4335	4372
84	4410	4448	4487	4526	4566	4606	4648	4689	4731	4773
85	4816	4860	4905	4950	4995	5042	5088	5136	5184	5233
86	5283	5333	5384	5436	5489	5542	5597	5652	5708	5765
87	5822	5881	5941	6001	6063	6125	6189	6253	6319	6386
88	6453	6522	6593	6664	6737	6811	6886	6963	7041	7120
89	7201	7283	7367	7453	7540	7629	7719	7812	7906	8002
0.90	8100	8200	8302	8406	8513	8621	8732	8846	8962	9080
91	9201	9324	9452	9581	9714	9850	9989	1013	1028	1043
92	1058	1074	1090	1107	1123	1141	1158	1177	1196	1215
93	1236	1256	1277	1299	1321	1345	1369	1393	1419	1445
94	1473	1501	1530	1560	1592	1624	1658	1692	1728	1766
95	1805	1846	1888	1933	1979	2027	2077	2130	2185	2244
96	2304	2368	2436	2506	2582	2660	2744	2833	2928	3029
97	3136	3251	3374	3507	3649	3803	3970	4150	4347	4564
98	4802	5005	5358	5684	6052	6468	6945	7493	8134	8892
99	9801	1091	1230	1409	1647	1980	2480	3313	4980	9980

Elektrische Temperaturmessung. Reine Metalle ändern ihren Widerstand annähernd proportional der absoluten Temperatur, und haben auch annähernd den Temperaturkoëffizienten der Gase, 0.03 bis 0.04 des Werthes bei 0^0 für jeden Grad. Da man Widerstände noch gut auf 0.0001 ihres Werthes messen kann, so kann man somit durchschnittlich 0.003^0 durch Widerstandsmessungen ermitteln; durch besonders für den Zweck angepasste Anordnungen kann man diese Genauigkeit auf das zehn- bis hundertfache steigern.

Die Art der Anwendung der Widerstandsthermometer kann mannigfaltig abgeändert werden. Da die praktischen Widerstandsmessungen auf Vergleichen mit anderen Widerständen beruhen, so wird im Allgemeinen der von der Temperatur abhängige Widerstand auf einen anderen zu beziehen sein, dessen Temperatur während der Messung konstant zu halten ist. Man kann sich die letztere Aufgabe dadurch erleichtern, dass man die konstanten Vergleichswiderstände aus einem Material herstellt, dessen Temperaturkoëffizient möglichst klein ist. In letzter Zeit sind solche Legirungen, „Manganin" aus Kupfer, Mangan und Nickel, und „Konstantan" aus Kupfer und Nickel hergestellt und in den Handel gebracht worden, deren Temperaturkoëffizient fast Null ist.

Die Verbindungen zwischen dem Widerstand, dessen Temperatur veränderlich ist, und dem konstanten müssen so hergestellt werden, dass ihre Veränderlichkeit durch die Temperatur (deren Vertheilung in den Verbindungsstücken nicht sicher bekannt sein wird) nur einen sehr kleinen Bruchtheil der gesammten Veränderung ausmacht, und daher vernachlässigt werden kann, oder nur angenähert berechnet zu werden braucht. Um diesen Zweck zu erreichen, wird man die Widerstände selbst möglichst gross, also aus längeren Stücken dünnsten Drahtes herstellen, während die Leitungen aus starkem Draht gebildet werden. Die gutleitenden Metalle, Kupfer und Silber, haben auch einen starken Temperaturkoëffizienten, so dass es unter Umständen vortheilhaft sein kann, die Verbindungen nicht aus solchen, sondern aus schlechter leitenden Legierungen mit sehr kleiner Temperaturveränderlichkeit herzustellen.

Die Widerstandsthermometer müssen vor dem Gebrauch in Bezug auf einige Temperaturpunkte, innerhalb deren die zu messenden Temperaturen liegen, graduirt werden. Dazu dienen anderweit bestimmte Siede- und Schmelzpunkte. Es wird dies dadurch erforderlich gemacht, dass die Abhängigkeit des Widerstandes w von der Temperatur keine streng lineare ist; eine Gleichung $w = a + bt + ct^2$ pflegt zu genügen.

Für die graphische Interpolation verfährt man zweckmässig so, dass man nicht die Beziehung zwischen w und t aufträgt, sondern nur die Abweichung von der linearen Beziehung; man wählt für diesen Zweck einen passenden Koëffizienten b, am besten so, dass für den höchsten Werth des beabsichtigten Temperaturumfanges die Abweichung Null ist, wobei sowohl positive, wie negative Abweichungen vorkommen können. Die Konstante a er-

giebt sich aus einer Messung bei 0°. Auf diese Weise wird die graphische Interpolation viel genauer, da ihre Fehler nunmehr von zweiter Ordnung gegenüber der Hauptgrösse werden. Ein derartiges Verfahren ist überall anzuwenden, wo die darzustellende Funktion eine solche bequeme Zerlegung gestattet.

Seien z. B. die folgenden Widerstände beobachtet:

t	w	$[w]$	Δ
0°	11.25	11.25	0.00
50°	12.78	12.93	— 0.15
100°	14.39	14.60	— 0.21
150°	16.10	16.28	— 0.18
200°	17.95	17.95	0.00

so nehmen wir vorläufig an, der Widerstand wachse proportional der Temperatur bis 200°. Da er zwischen 0 und 200° um 6.70 zunimmt, so würde unter dieser Voraussetzung die Formel für den Widerstand $[w] = 11.25 + 0.0335\ t$ sein. Die hieraus berechneten Widerstände sind unter $[w]$ verzeichnet, und die Differenzen gegen

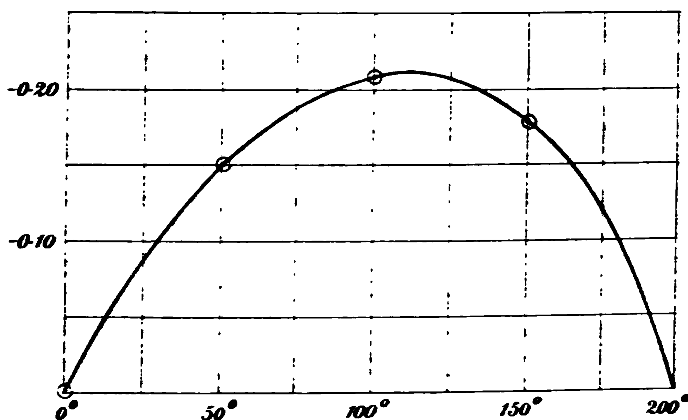


Fig. 184.

die Beobachtung unter Δ. Diese Differenzen werden gegen die Temperaturen graphisch verzeichnet und geben die Kurve, Fig. 184, aus welcher die Abweichungen für alle Zwischentemperaturen mit reichlicher Genauigkeit abzulesen sind.

Die Kurve lässt zwar leicht die zu bestimmten Temperaturen gehörenden Widerstände finden, nicht aber aus den Widerständen die Temperaturen. Soll dies geschehen, so bilden wir eine Gleichung von der Form $t = \alpha + \beta\, w + \delta$, wo δ die graphisch aufzutragende

Korrektionsfunktion ist; δ soll wieder für $t = 0^0$ und $t = 200^0$ Null betragen. Dann ist $\beta = \frac{200}{6.70} = 29.85$ und $\alpha = -334.5$, so dass wir die angenäherte Gleichung haben $[t] = -334.5 + 29.85\, w$. Diese ergiebt folgende Tabelle:

w	t	$[t]$	δ
11.25	0^0	0^0	0.0
12 78	50^0	47.0^0	3 0
14.39	100^0	95.0^0	5.0
16.10	150^0	146.1^0	3.9
17.95	200^0	200^0	0.0

und die Kurve Fig. 185.

Um hiernach beispielsweise die Temperatur zu berechnen, welche dem beobachteten Widerstande $w = 15.00$ zugehört, berechnen wir $[t]$ aus der Gleichung $[t] = -334.5 + 29.85\, w$ zu 113.3^0

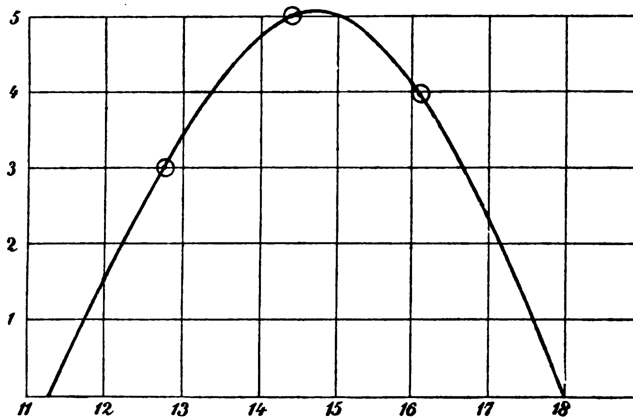


Fig. 185.

und entnehmen aus der Kurve, dass bei $w = 15.00$ eine Korrektion von $+ 5.0^0$ zuzufügen ist, woraus sich $t = 118.3^0$ ergiebt.

Als Anordnung für die Messung der Widerstände wird man zumeist die Wheatstone'sche Brücke wählen. Der einfachste Fall wäre der, dass man zwei Widerstände, z. B. *b* und *d*, Fig. 168, konstant machte, während *a* der die Temperaturänderungen erfahrende Zweig und *c* ein messbar veränderlicher Widerstand ist. Man erlangt indessen die doppelte Empfindlichkeit, wenn man die Zweige *a* und *d* gleichzeitig der Temperaturänderung aussetzt, *b* kann dann konstant bleiben, während *c* messbar veränderlich ist.

Bei sehr kleinen Temperaturänderungen wird man den Ausschlag des Galvanometers ablesen können, statt den Widerstand zu ändern; um dabei den Koëffizienten des Galvanometers jederzeit prüfen, resp. bestimmen zu können, bringt man in *c* einen kleinen Zuschaltewiderstand an, welcher der grössten zu messenden Temperaturänderung entspricht. Die beobachteten Temperaturen stellen sich dann als Verhältnisse von Galvanometerausschlägen dar, deren Einheit der durch den Zuschaltewiderstand hervorgebrachte Ausschlag ist. Die diesem entsprechende Temperatur muss besonders bestimmt werden.

Sechzehntes Kapitel.

Chemische Dynamik.

Geschwindigkeit chemischer Vorgänge. Zur Ermittelung von Reaktionsgeschwindigkeiten finden vorwiegend flüssige homogene Mischungen Anwendung, da bei heterogenen Zusammenstellungen die Grösse der Berührungsfläche und die Beschaffenheit der Stoffe unmittelbar an der Berührungsfläche wesentliche Faktoren sind, welche nur sehr schwer konstant, oder in bekannter Weise veränderlich zu erhalten sind.

Um in Flüssigkeiten den Fortschritt des chemischen Vorganges zu beobachten, bedarf es eines Verfahrens, welches in jedem Augenblicke die Bestimmung der Zusammensetzung gestattet. Gewöhnlich ist die anfängliche Zusammensetzung bekannt, und der Zustand im Verlaufe der Reaktion lässt sich in Bezug auf die Zeit durch eine einzige Veränderliche ausdrücken, wenn auch mehrere Stoffe an dem Vorgange Theil nehmen. So erfahren in einem Gemenge aus Alkohol und Essigsäure vier Stoffe im Laufe der Zeit eine Aenderung ihrer Menge: Alkohol und Essigsäure nehmen ab, Wasser und Essigester, die sich durch ihre Wechselwirkung bilden, nehmen zu. Sind aber die ursprünglichen Mengen der vier Stoffe, in Molekulargewichten gemessen, m, n, m' und n', so sind sie zu irgend einer Zeit $m - x$, $n - x$, $m' + x$ und $n' + x$, und der Zustand ist durch die einzige Veränderliche x vollkommen definirt. Hiervon findet nur eine Abweichung statt, wenn mehrere unabhängige Reaktionen gleichzeitig verlaufen; solche Fälle sind bisher nicht Gegenstand einer auf die Reaktionsgeschwindigkeit gerichteten Untersuchung gewesen.

Zur Bestimmung der Veränderlichen können sehr verschiedene Methoden dienen, die man in physikalische und chemische eintheilen kann. Insofern nämlich die meisten physikalischen Eigenschaften eine Funktion des chemischen Zustandes der Flüssigkeit sind, kann man jede von ihnen als ein analytisches Hilfsmittel zur Ermittelung des Zustandes benutzen, und wird von den zahlreichen Möglichkeiten diejenige wählen, welche die vortheilhafteste Vereinigung von Bequemlichkeit der Ausführung und Genauigkeit des Ergebnisses erkennen lässt.

Die hier zu verwendenden Eigenschaften kann man als allgemeine und spezielle bezeichnen; erstere haben nicht nur für den zu bestimmenden Stoff, sondern auch für alle anderen Stoffe, welche zugegen sind, wie Lösungsmittel und dergleichen, einen endlichen Werth; so kommt z. B. jedem Körper ein specifisches Volum oder eine Wärmekapazität zu. Die speziellen Eigenschaften haben endliche Werthe nur für einzelne Stoffe, während sie für viele, oder die meisten anderen Stoffe den Werth Null haben; hierzu gehören optisches Drehvermögen, selektive Absorption, elektrische Leitfähigkeit.

Zu analytischen Zwecken sind die speziellen Eigenschaften durchschnittlich viel besser zu verwerthen, als die allgemeinen. Denn die ersteren ändern sich in einer Lösung den Stoffmengen, denen sie zukommen, proportional, und der Fehler in einer Messung einer solchen Eigenschaft bringt einen gleichen relativen Fehler in der daraus berechneten Stoffmenge hervor. Dagegen kann man bei allgemeinen Eigenschaften die Aenderung in der Menge eines Bestandtheils nur als Differenz zweier Zahlen, welche die Summe jener Eigenschaften für das ganze Gemenge in den beiden zu vergleichenden Zuständen darstellen, ableiten, und die relativen Versuchsfehler multipliziren sich in dem Verhältniss, in welchem jene Differenz zum Gesammtwerth der Eigenschaft steht. Diese Vervielfältigung der Versuchsfehler beträgt unter Umständen sehr viel; Faktoren wie 100 oder 1000 sind nicht selten, so dass zu solchen Zwecken nur allgemeine Eigenschaften angewendet werden können, welche eine sehr genaue zahlenmässige Bestimmung gestatten.

Man wird also in jedem gegebenen Falle zunächst untersuchen, ob man geeignete spezielle Eigenschaften ausfindig machen kann, die sich zu analytischen Zwecken benutzen lassen, und im Falle, dass solche nicht vorhanden, oder nicht anwendbar sind, zu den allgemeinen übergehen. Von diesen wird man diejenige wählen,

welche die genaueste Differenzbestimmung gestattet, oder bei gegebener Genauigkeit die, deren Messung am bequemsten und schnellsten möglich ist.

Die chemischen Methoden beruhen auf den Hilfsmitteln der analytischen Chemie und lassen sich in gewichts- und massanalytische theilen. Für unsere Zwecke werden wir, wenn irgend möglich, die letzteren vorziehen, da sie bei gleicher Genauigkeit unverhältnissmässig weniger Zeit beanspruchen. Alkalimetrische und jodometrische Messungen werden im Vordergrunde stehen, auch sind Methoden, die auf die Volumbestimmung von Gasen hinauskommen, vielfach vortheilhaft zu verwenden.

Was die Ausführung der Messungen nach den verschiedenen Methoden anlangt, so muss bezüglich der physikalischen auf die einzelnen Abschnitte verwiesen werden, in welchen diese behandelt worden sind. Das, was sich über die chemischen Methoden Allgemeines sagen lässt, folgt unten.

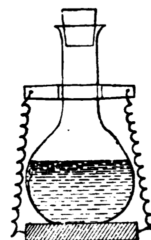
Massanalytisches Verfahren. Ueber die Grundlage der Massanalyse und die Einzelnheiten ihrer Ausführung sind zwar zahlreiche Anweisungen vorhanden, doch haben sich immerhin bei den Arbeiten in meinem Laboratorium mancherlei Verbesserungen ergeben, die nicht allgemein bekannt sind.

Die Massanalyse beruht darauf, dass die Menge des zu bestimmenden Stoffes aus der Menge des verbrauchten Reagens erschlossen wird, welche erforderlich ist, um einen bestimmten, augenfälligen Vorgang, die Endreaktion eintreten zu lassen. So kann man die Menge eines Alkalis aus der Menge einer Säurelösung von bekanntem Gehalt bemessen, welche erforderlich ist, um in der mit Phenolphtaleïn roth gefärbten Lösung eben Entfärbung hervorzubringen. Die Schärfe der Messung hängt von der Schärfe der Endreaktion ab, und man muss, bevor man irgend ein Verfahren für eine Versuchsreihe anwendet, sich zunächst überzeugen, wie scharf die Endreaktion ist, d. h. wie wenig das Reagens genügt, um die Erscheinung unzweideutig zu geben. Darnach kann man den Mindestwerth der für jede Messung erforderlichen Substanzmengen bestimmen, und über den Massstab der Versuchsanordnung entscheiden, den man aus technischen Gründen thunlichst klein wählt. Man richtet sich so ein, dass der mögliche Fehler jeder einzelnen Messung nicht über ein Prozent ist. Dies gilt für durchschnittliche Versuche; unter Umständen kann natürlich eine grössere Genauigkeit geboten sein, oder man muss sich aus anderen Gründen mit einer geringeren begnügen.

Mit der Verdünnung der Messflüssigkeit nehmen einerseits die von der Volummessung herrührenden Fehler ab[1]), andererseits bedingt die schwierigere Erkennung der Endreaktion einen zunehmenden Fehler. Man wählt (abgesehen von anderen Umständen) die Verdünnung so, dass ein halber Tropfen, gleich 0.02 bis 0.03 ccm, mehr oder weniger von dem Reagens einen deutlich erkennbaren Unterschied giebt.

Gefässe zur Beobachtung des Reaktionsverlaufes. Der einfachste Fall liegt vor, wenn die untersuchte Flüssigkeit weder durch Berührung mit Luft, noch durch die im Inneren einer theilweise gefüllten Flasche eintretende Verdunstung eine messbare Aenderung erleidet. Dann bringt man die im Thermostat vorgewärmten Antheile der Reaktionsflüssigkeit in etwas grösserer Menge zusammen, als für eine genügende Zahl von Einzelbestimmungen erforderlich ist, und lässt sie in einer verschlossenen Flasche bei konstanter Temperatur stehen. Zu passenden Zeiten entnimmt man der Flasche mittelst der Pipette geeignete Flüssigkeitsmengen, um an ihnen die Messung auszuführen. Auf diese Weise kann man z. B. bei Bestimmungen der Zuckerinversion, oder der Methylacetat-Katalyse bei gewöhnlicher Temperatur verfahren.

Die Flasche muss im Thermostat bis nahe zur Mündung untergetaucht sein, damit keine Destillation des Inhaltes an den oberen, kälteren Theil stattfindet. Um diese Stellung auch nach theilweiser Entleerung des Inhaltes zu sichern, beschwert man sie mit einer Bleiplatte, die man bei ständigem Gebrauch mittelst Marineleim, Siegellack, oder einer Mischung von Harz und Wachs an den Boden der Flasche kittet. Pfeffer empfiehlt durch Federn gehaltene Belastungsplatten, die sich bequemer anbringen und entfernen lassen, Fig. 186.


Fig. 186.

Ist eine solche Anordnung unanwendbar, so vertheilt man die für eine Messung erforderlichen Flüssigkeitsmengen in aus dünnem Glase gezogene Behälter von den beistehenden Formen. I und II dienen bei gewöhnlicher Temperatur für Gemische, welche einen flüchtigen oder durch die Bestandtheile der Luft veränderlichen Stoff enthalten; I wird an beiden Enden entweder zugeschmolzen, oder, was in vielen Fällen angeht, durch Kügelchen von Klebwachs

---

1) Es sind hier und in der Folge bei derartigen Erörterungen stets relative Fehler gemeint.

verschlossen. II ist ein Messkölbchen mit Marke und Glasstopfen, bei welchem man den oberen Theil des Halses recht kurz hält.

Für höhere Temperaturen dient III, welches mittelst einer Pipette mit schmalem Schnabel durch die obere Oeffnung gefüllt wird; es muss darauf geachtet werden, dass dieser Theil nicht benetzt wird. Nach dem Füllen wird zugeschmolzen.

Handelt es sich bei höherer Temperatur (bis 100°) nur darum, die Verdunstung des Wassers zu vermeiden, so kann man in vielen Fällen einfache Cylinder von der Gestalt der Probirröhrchen an-

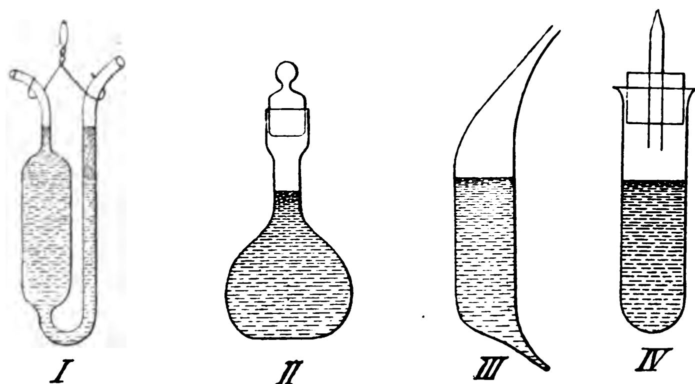


Fig. 187.

wenden, die mit einem Kautschukstopfen, der eine kapillar ausgezogene Glasröhre trägt, verschlossen werden. Fig. 187, IV. Diese Anordnung hat sich beispielsweise bei Messungen der Inversion des Rohrzuckers durch sehr verdünnte Säuren bei 100° bewährt.

Bei der Analyse kann man meist so verfahren, dass die Hauptmenge des Inhalts ohne viel Sorge um die Vollständigkeit der Entleerung in eine Schale übergeführt und annähernd titrirt wird. Mit dieser Flüssigkeit wird dann das Gefäss nachgespült, und die Titrirung sorgfältig beendigt.

Bei allen feineren Messungen hat man zu beachten, dass Glasgefässe, namentlich ungebrauchte, an wässerige Lösungen Alkali abgeben, und zwar besonders bei höheren Temperaturen. Es werden gegenwärtig Glassorten in den Handel gebracht, welche in dieser Beziehung besonders widerstandsfähig sind[1]), und in Fällen, in denen

---

1) Insbesondere von Schott und Genossen, Jena; auch Kähler und Martini, Berlin.

es hierauf ankommt, wird man die Geräthe aus solchem Glase anfertigen. Ein gutes Mittel, diesen Fehler auch bei gewöhnlichem Glase sehr einzuschränken, ist die Behandlung der Gläser mit Wasserdampf. Auf einen Kolben, in welchem Wasser siedet, ist zunächst ein Trichter gesetzt, in dessen Hals mittelst Kork eine aufrechte Glasröhre befestigt ist. Auf diese kommen mit der Oeffnung nach unten die zu behandelnden Flaschen und Gläser; das verdichtete Wasser fliesst in den Trichter; hat sich zu viel dort angesammelt, so lässt man es durch Lüften des Stopfens in die Flasche laufen. (Abegg.) Eine Behandlung von 10 bis 15 Minuten pflegt ausreichend zu sein; alsdann bläst man sofort die Gläser durch einen Luftstrom trocken. Die Verbesserung, welche die Gläser hierbei erfahren, ist sehr auffällig.

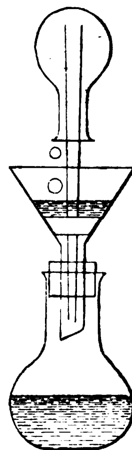


Fig. 188.

Beispiel. Katalyse des Methylacetats durch verdünnte Säuren[1]). Man richtet sich eine Bürette nebst Vorrathflasche nach Fig. 73, S. 105 her, und füllt in letztere eine etwa $\frac{1}{20}$ normale Lösung von Barytwasser, indem man für jedes Liter Lösung etwa 8 g Barytkrystalle abwägt, sie in heissem Wasser auflöst und auf das gewünschte Volum verdünnt. Die Flüssigkeit ist von Baryumkarbonat trübe; man filtrirt nicht, sondern lässt absitzen, und giesst den klaren Antheil am anderen Tage in die Vorrathflasche über. Nach der genauen Gehaltsbestimmung (z. B. mit Kaliumtetroxalat) stellt man mittelst dieses Barytwassers halbnormale Lösungen einiger Säuren (z. B. Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Monochloressigsäure) her und richtet einen Thermostaten auf konstante Temperatur, etwa 25°.

In kleine, mit Bleibeschwerung versehene (S. 293) und durch Dämpfen gereinigte (S. 295) Fläschchen von 25 ccm Inhalt, die man mit nummerirten, paraffinirten Korkstopfen versieht, kommen zunächst 20 ccm der Säurelösung, die nach dem Anwärmen im Thermostat mit 1 ccm Methylacetat versetzt und kräftig umgeschüttelt werden. Man macht unmittelbar darauf die erste Titration mit 1 ccm der Flüssigkeit, und notirt die Zeit, um welche man den ersten Tropfen des Barytwassers zur Lösung hat fliessen lassen, als den Anfangspunkt des Reaktionsverlaufes.

Zu passenden Zeiten, anfangs nach je 20 bis 30 Minuten, später nach längeren Pausen, werden weitere Proben herausgenom-

---

1) Ostwald, Journ. f. pr. Chemie **28**, 449. 1883.

men (wobei das Fläschchen stets im Wasser des Thermostats verbleiben muss) und titrirt. Ein Rest von mindestens 5 ccm bleibt mindestens zwei Tage im Thermostat stehen und dient zur Bestimmung des Endzustandes.

Ist a_0 der Anfangstiter der Flüssigkeit in ccm Barytwasser, $a_1, a_2 \ldots.$ die bei den späteren Titrationen verbrauchten Mengen Barytwasser und A endlich der konstante Schlusstiter nach Erreichung des Endzustandes, so muss die Beziehung erfüllt sein

$$\frac{\log (A - a_0) - \log (A - a_n)}{t_n} = \text{konst.},$$

wo t die Zeit bedeutet. Es ist üblich, t in Minuten zu rechnen.

Die Gleichung ergiebt sich daraus, dass, wenn b die ursprüngliche Menge des Esters, und x die zur Zeit t zersetzte ist, die Reaktionsgleichung erster Ordnung zur Beziehung $\log \frac{b}{b - x} = kt$ führt, wo k eine Konstante ist. Nun ist b proportional $A - a_0$, x proportional $a_n - a_0$, woraus durch Substitution die obige Gleichung folgt.

Die Konstante ist für halbnormale Salzsäure, welcher 1 ccm Methylacetat hinzugefügt wird, bei 25^0 gleich 0.0013. Der Mittelwerth verschiedener unabhängiger Reihen muss auf weniger als 1 % übereinstimmen, die aus den einzelnen Messungen berechneten Konstanten werden in den mittleren Perioden der Zersetzung, wo sie am genauesten ausfallen, bis 3 % vom Mittel abweichen dürfen.

Man berechne den Einfluss eines Titrirfehlers von bestimmter Grösse (z. B. 0.05 ccm) auf die relative Genauigkeit der Konstante nach S. 4, und zeichne die erhaltene Beziehung für verschiedene Werthe von x oder $a_1 - a_0$ auf, wo x in Prozenten der Gesammtmenge b auszudrücken ist.

Beispiel. Inversion des Rohrzuckers. Durch Auflösen von 200 g weissem Hutzucker in Wasser zu einem Liter und sorgfältiges Filtriren stellt man eine zwanzigprozentige, vollkommen klare Lösung her, die man, wenn man sie längere Zeit aufbewahren will, am besten durch halbstündiges Erhitzen im Dampfbade sterilisirt. Dazu lassen sich sehr bequem die zur Aufbewahrung von Kindermilch dienenden Flaschen nach Soxhlet mit selbstthätigem Verschluss benutzen, welche man bei den Händlern mit medizinischen Geräthen erhalten kann; man benutzt die kleineren Flaschen von 0.2 bis 0.3 l, und versäumt nicht, sie vor dem Gebrauch mit Dampf auszublasen.

Von dieser auf die Versuchstemperatur (25^0) vorgewärmten Lösung werden 10 ccm mit 10 ccm gleichfalls vorgewärmter normaler Lösung der Säure (Chlorwasserstoff, Schwefelsäure) in einer 20 ccm haltenden Flasche vermischt, und alsbald auf ihre Drehung untersucht. Zu diesem Zweck ist die Beobachtungsröhre des Polarisationsapparates mittelst Durchleitens von Wasser von 25^0 durch den Mantel vorgewärmt worden. Die Röhre ist nach Entfernung der Verschlussplatten gereinigt und getrocknet worden, die eine Verschlussplatte wird aufgeschraubt, die Röhre in aufrechter Stellung gefüllt, so dass der Inhalt einen kleinen konvexen Meniskus bildet, und nun wird die zweite Verschlussplatte seitlich so aufgeschoben, dass sie die überschüssige Flüssigkeit vor sich her schiebt, und die Röhre ohne Luftblase gefüllt ist. Die zweite Kappe wird aufgeschraubt, und die Röhre ist zur Beobachtung fertig.

Man kann sich hierbei so einrichten, dass während der ganzen Zeit Wasser von 25^0 durch den Mantel fliesst, wobei man den Polarisationsapparat dicht neben den Thermostaten haben muss, und die Beweglichkeit der Beobachtungsröhre durch hinreichend lange Gummischläuche sichert. Bequemer und nicht merklich weniger genau verfährt man, wenn man nach dem Vorwärmen die Beobachtungsröhre von der Wasserleitung abtrennt, um sie ungehindert füllen zu können, und während der Beobachtung wieder Wasser von 25^0 durchlaufen lässt. Man kann dabei den Polarisationsapparat neben dem Wasservorrath von 25^0 im Dunkelzimmer stehen haben, während der Thermostat mit der zu untersuchenden Flüssigkeit im Arbeitszimmer steht.

In den ersten Phasen der Inversion verläuft der Vorgang so schnell, dass man bei wiederholten Einstellungen immer kleinere Werthe erhält. Man macht jede Minute eine Ablesung, und nimmt aus drei oder fünf Ablesungen das Mittel, welches für die Zeit der mittleren Ablesung als gültig angesehen wird.

Nach der Beobachtung wird das Rohr (welches 10 bis 15 ccm fassen soll, anderenfalls muss die Menge der Versuchslösung entsprechend grösser bemessen werden) wieder in die Flasche entleert, in welcher der Rest der Reaktionsflüssigkeit verblieben war, und die nicht aus dem Thermostat entfernt werden darf. Nach angemessener Zeit kann man eine neue Beobachtung machen, und so mit einer verhältnissmässig geringen Flüssigkeitsmenge eine grosse Anzahl Messungen ausführen. Auf die Dauer trübt sich allerdings die Lösung durch hineingelangten Staub und muss filtrirt werden, wobei man Acht zu geben hat, dass sie ihre Temperatur nicht ändert.

Man stellt 8 oder 10 Beobachtungen des Inversionsverlaufes, und dann nach einer Zeit, welche zehnmal so lang ist, als die zur halben Inversion erforderliche, die Messung des Endzustandes an. Sind a_0, a_1, a_2 .... die einzelnen Ablesungen, wo a_0 die erste ist, von der ab die Zeit gerechnet wird, und A die schliessliche Ablesung in Graden und deren Dezimalen, so gilt die Beziehung

$$\frac{\log (a_0 - A) - \log (a_n - A)}{t_n} = \text{const.}$$

wo a_n eine der Ablesungen a_1, a_2, ... und t_n die zugehörige Zeit ist. Bei der Rechnung ist auf das Zeichen des Winkels zu achten, welcher von positiven Werthen durch Null zu negativen übergeht.

Man zeichne sich die Beziehung zwischen a und t in rechtwinkligen Koordinaten auf, und diskutire den Einfluss der Fehler in a auf den Werth der Konstanten, um das Gebiet zu ermitteln, in welchem die Messungen die besten Werthe der Konstanten ergeben.

Chlorwasserstoffsäure, auf die angegebene Weise in normaler Lösung mit einem gleichen Volum 20-prozentiger Zuckerlösung vermischt, gibt für die Konstante den Werth 0,00205. Die einzelnen Messungen werden bei guter Arbeit nicht mehr als ein Prozent vom Mittel abweichende Konstanten geben. Man lässt von der ersten Messung, durch die der Anfangspunkt bestimmt wird, bis zur zweiten etwa 30 Minuten vergehen und nimmt später zunehmend grössere Zwischenräume.

Ein analoger Versuch mit Essigsäure geht fast genau zweihundertmal langsamer, die erste einigermassen brauchbare Messung kann erst nach 5 bis 6 Tagen gemacht werden. Da in solchen Fällen der Endzustand nicht abgewartet werden kann, muss man die demselben entsprechende Drehung nach der Regel berechnen, dass für jeden Grad Rechtsdrehung der Rohrzuckerlösung vor der Inversion — (0.44 — 0.005 t) Grad Linksdrehung nach vollständiger Inversion auftreten, wo t die Temperatur ist. Für 25^0 beträgt also die Linksdrehung — 0.315^0 für jeden ursprünglichen Grad Rechtsdrehung. Die Formel ist zwar nicht völlig genau, indessen ist der etwaige Fehler nur gering und erreicht niemals ein Procent des ganzen Werthes. Bei relativen Bestimmungen ist sein Einfluss völlig verschwindend.

Register.



